

LEÇONS
DE CHIMIE.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
20799 Quai des Grands-Augustins, 55.

LEÇONS DE CHIMIE

A L'USAGE

DES ÉLÈVES DE MATHÉMATIQUES SPÉCIALES,

PAR

Henri GAUTIER & Georges CHARPY,

DOCTEURS ÈS SCIENCES,
ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

DEUXIÈME ÉDITION,
ENTIÈREMENT REFONDUE.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1897

L'Édition de 1897 est entièrement refondue.

PRÉFACE DE LA DEUXIÈME ÉDITION.

Le bienveillant accueil qu'ont reçu nos *Leçons de Chimie* nous a amenés à en publier une deuxième édition beaucoup plus tôt que nous n'osions l'espérer. Nous en avons profité pour tâcher de perfectionner un peu cet Ouvrage en tenant compte des observations que nous avons reçues.

La partie relative aux Généralités a été presque entièrement remaniée dans sa forme, les principes restant identiquement les mêmes. Nous nous sommes efforcés d'exposer aussi clairement que possible ces questions délicates et si souvent mal comprises par les élèves.

Depuis la publication de la première édition, la notation atomique a été rendue réglementaire dans l'Université. Néanmoins, nous n'avons pas cru devoir supprimer complètement la notation en équivalents qui est encore employée quelquefois en Mathématiques spéciales. Nous sommes d'ailleurs d'avis que c'est là une chose regrettable : s'il sera toujours utile d'indiquer, au point de vue historique, comment ont été choisis les nombres proportionnels dits *équivalents*, il serait grand temps que l'accord se fit d'une façon définitive, en ce qui concerne la notation courante.

La partie relative à l'étude des métalloïdes n'a pas été sensiblement augmentée. Nous avons même supprimé quelques

développements jugés inutiles, mais nous avons dû tenir compte de certains progrès récents, notamment des beaux travaux de M. Moissan qui, après avoir isolé le *fluor*, a pu préparer le *bore* pur, reproduire artificiellement le *diamant*, et tirer un si grand parti de la haute température développée dans le *four électrique*.

Au point de vue matériel, nous signalerons l'augmentation du nombre des figures, et l'addition, dans les formules représentatives des réactions, d'une lettre indiquant sous quel état se trouve le corps considéré. C'est là, croyons-nous, un moyen simple de condenser des renseignements utiles. Les nombres cités ont été revus et corrigés d'après les plus récentes déterminations.

Enfin, nous avons fait tous nos efforts pour maintenir cet Ouvrage au courant de la Science, atténuer ses imperfections et le rendre digne ainsi de l'accueil favorable qu'il a trouvé lors de son apparition.



PRÉFACE DE LA PREMIÈRE ÉDITION.

Ces Leçons s'adressent principalement aux élèves de Mathématiques spéciales. En les rédigeant, nous avons voulu en faire autre chose qu'un manuel d'examen : nous avons cherché à présenter la Chimie aux élèves, non comme un amas de faits et de recettes, mais comme une Science, science encore indécise, il est vrai, bien qu'elle marche à grands pas vers une forme définitive.

C'est là le but des Généralités qui constituent la première Partie de cet Ouvrage. Nous nous sommes efforcés d'y préciser le sens des mots employés, de bien séparer les faits et les principes acquis des spéculations hypothétiques et de faire ressortir la part d'arbitraire qui subsiste en Chimie, comme dans toutes les Sciences expérimentales.

Nous avons développé assez longuement les Chapitres relatifs aux nombres proportionnels et aux équilibres chimiques.

La fixation des nombres proportionnels est une question délicate à exposer, car elle s'est faite par un grand nombre d'étapes successives et d'après des principes souvent mal définis. Nous avons tenu à donner ces principes tels qu'ils ont été posés, en évitant de formuler, *a posteriori*, des règles précises en accord avec les résultats adoptés.

En ce qui concerne les équilibres chimiques, nous avons

essayé de faire ressortir l'importance de cette notion relativement nouvelle, qui, chaque jour, apporte des éclaircissements dans de nombreuses questions, notamment pour ce qui a trait aux procédés de l'industrie chimique.

La notation et la nomenclature atomiques ont été adoptées dans le cours de l'Ouvrage. Néanmoins nous avons cru devoir répéter la plupart des formules dans la notation des équivalents pour permettre aux élèves de lire les Mémoires de Chimie minérale, qui sont, pour la plupart, écrits dans cette notation. Les formules atomiques sont imprimées en caractères romains, les autres en italiques.

Le principal avantage de la notation atomique dans l'étude des métalloïdes est de donner à tous les composés gazeux des formules correspondant à un même volume, et c'est pour insister sur ce point que la plupart des formules où il entre des corps simples ont été écrites avec des poids de ceux-ci égaux à leur poids moléculaire et non à leur poids atomique, comme on le fait souvent; le poids atomique n'a été conservé que pour les corps dont la densité de vapeur n'est pas connue.

Dans l'étude des métalloïdes, qui forme la deuxième Partie de l'Ouvrage, nous n'avons négligé aucune recherche pour assurer l'exactitude des faits exposés. La plupart d'entre eux ont été pris dans les Mémoires originaux et ceux pour lesquels on trouve des résultats contradictoires dans les différents traités ont été vérifiés par nous.

La détermination de la composition des corps a été exposée également d'après les Mémoires originaux; on trouvera à la fin de l'Ouvrage la bibliographie de ces analyses. Dans une question aussi importante que celle-là, on ne doit indiquer, croyons-nous, que des procédés qui ont reçu le contrôle de l'expérience.

Pour l'industrie chimique, nous ne nous sommes étendus que sur les procédés actuellement employés et nous n'avons dit que

peu de mots des anciens procédés, ceux-ci n'ayant plus qu'un intérêt historique. Nous tenons à remercier MM. Coignet et Sorel pour les renseignements qu'ils nous ont donnés sur ce sujet.

Au cours de la rédaction de cet Ouvrage, nous avons reçu de précieux conseils de M. Le Chatelier, ingénieur en chef des Mines, répétiteur à l'École Polytechnique; nous le prions de vouloir bien agréer l'expression de notre profonde reconnaissance.

Notre camarade Albert Malle, sous-lieutenant-élève d'Artillerie, a bien voulu se charger de dessiner la plupart des figures de cet Ouvrage; nous lui adressons ici nos bien sincères remerciements.

Cet Ouvrage contient, sans nul doute, de bien nombreuses imperfections, et nous recevrons avec reconnaissance les observations que l'on voudra bien nous adresser; nous espérons néanmoins que l'on y trouvera quelque peu des qualités de méthode et de netteté qui caractérisent l'enseignement que nous avons reçu de nos maîtres à l'École Polytechnique.



ABRÉVIATIONS.

Dans les équations chimiques, le signe \neq indique une réaction non réversible, le
signe \rightleftharpoons une réaction réversible

La lettre s au-dessus d'une formule indique que le corps est solide.

La lettre l » » » liquide.

La lettre g » » » gazeux.

La lettre v » » » à l'état de vapeur.

Les lettres sd au-dessus d'une formule indiquent que le corps solide est dissous.

Les lettres si » » » insoluble.

Les lettres gd » » » gazeux est dissous.

LEÇONS DE CHIMIE

PREMIÈRE PARTIE. GÉNÉRALITÉS.

I. — ÉTATS PHYSIQUES DES CORPS.

1. Les différents corps que l'on rencontre dans la nature ou que l'on peut préparer artificiellement possèdent des propriétés différentes d'après lesquelles on a cherché à les classer en un certain nombre de groupes. La propriété que l'on a considérée, tout d'abord, est la résistance que présentent les corps à la déformation; cette considération a conduit à la notion des états solide, liquide et gazeux.

Nous ne considérerons ici que des corps *homogènes*, c'est-à-dire susceptibles d'être divisés en parties aussi petites qu'on le voudra sans qu'il soit possible d'obtenir deux parties différentes. Il peut alors se présenter trois cas.

Si, pour séparer un corps en plusieurs parties, il faut développer un effort plus ou moins considérable, on dit que le corps est *solide*. Si les différentes parties du corps peuvent être déplacées, les unes par rapport aux autres, sans développement d'effort appréciable, on dit que le corps est *liquide*. Si enfin les différentes parties d'un corps peuvent, non seulement être séparées sans effort, mais s'il faut développer un effort pour les maintenir au contact, on dit que le corps est *gazeux*; un tel corps, enfermé dans un vase à parois résistantes, le remplira toujours complètement et exercera sur les parois une certaine pression.

Entre ces trois états solide, liquide et gazeux, il n'existe pas de transition brusque, mais bien une infinité d'états intermédiaires, pour lesquels la résistance à la déformation varie d'une façon con-

tinue. Entre un corps nettement solide, comme un métal, et un corps nettement liquide, comme l'eau, se rangent des corps dont on ne peut mieux définir l'aspect que par leur nom, et qui constituent les corps mous, les corps pâteux, les liquides visqueux. De même, un gaz comprimé dans un espace clos, dans des conditions convenables de température, peut être amené à l'état liquide sans qu'à aucun moment on ait observé de transformation brusque. L'état physique d'un corps ne peut donc être défini d'une façon rigoureuse, les états que nous avons définis étant susceptibles de degré. On imagine un état solide parfait, un état liquide parfait, un état gazeux parfait, et l'on rapproche de ces trois types les corps qui possèdent des propriétés voisines. Cette séparation est justifiée par ce fait que les états de transition sont souvent difficiles à obtenir et même à observer. Par exemple, quand on chauffe un corps solide, l'intervalle de température dans lequel il passe de l'état solide à l'état liquide est, en général, très restreint et peut même, dans beaucoup de cas, être considéré comme réduit à un point; de même pour un liquide qui prend l'état gazeux. En pratique, par suite, un corps se présentera, le plus souvent, sous une forme très voisine de l'un des états types, solide, liquide ou gaz.

2. Parmi les corps solides il en existe un grand nombre qui se présentent le plus souvent sous forme de polyèdres limités par des faces planes; ces corps sont dits *cristallisés*. Par opposition, les corps qui peuvent avoir une forme extérieure quelconque sont dits *amorphes*.

Les corps solides, homogènes et amorphes, sont relativement rares. La plupart des corps que l'on considérerait comme tels, par exemple les métaux fondus, sont en réalité formés par l'agglomération d'un très grand nombre de petits cristaux, mis en évidence par l'examen microscopique. Les propriétés générales des solides, des liquides et des gaz sont étudiées en Physique; nous n'aurons ici qu'à indiquer les propriétés spéciales aux corps cristallisés.

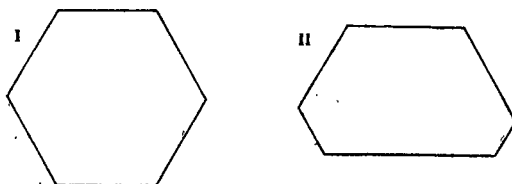
II. — ÉTAT CRISTALLIN.

CRISTALLOGRAPHIE. — PRODUCTION DES CRISTAUX.

3. Les corps cristallisés se présentent généralement sous forme de polyèdres convexes limités par des faces planes, deux à deux parallèles. Nous considérerons comme des exceptions les cas où ces faits ne s'observent pas.

Si l'on examine plusieurs cristaux d'un même corps, on leur trouve des formes très dissemblables en apparence, mais les angles dièdres formés par les faces de ces cristaux conservent, à très peu de chose

Fig. 1.

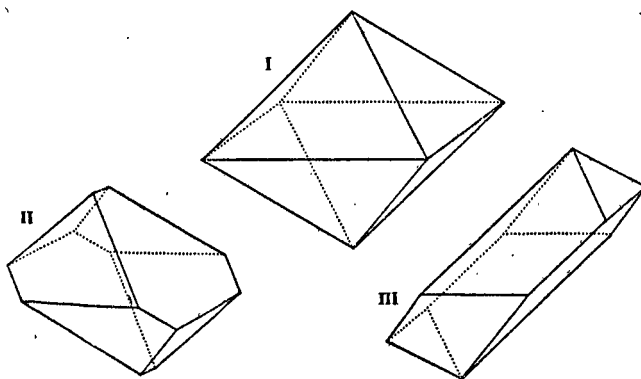


près, la même valeur. Les cristaux naturels de quartz, par exemple, se présentent sous forme de prismes hexagonaux dont la section droite varie beaucoup; mais l'angle de deux faces adjacentes est toujours égal à 120° . Les angles étant seuls constants dans les différents échantillons d'un même cristal, c'est à eux que l'on se rapporte pour définir une forme cristalline, sans tenir compte de la position absolue des faces (1).

Ainsi, on considère, en Cristallographie, deux cristaux comme identiques si leurs angles dièdres sont les mêmes, quelles que soient les dimensions relatives des faces.

Par exemple, les hexagones I et II (*fig. 1*) sont tous deux des

Fig. 2.



hexagones réguliers, au point de vue cristallographique. De même, les polyèdres I, II, III (*fig. 2*), qui ont tous les mêmes angles

⋄ (1) Les premières mesures d'angles (Sténon, Romé de l'Isle, Haüy) étaient faites

dièdres qu'un octaèdre régulier, sont considérés comme des octaèdres réguliers.

* 4. **Étude des formes cristallines.** — Pour étudier la forme d'un cristal, il est commode de rapporter les différentes faces à trois droites concourantes prises comme axes de coordonnées. On prendra, par exemple, trois arêtes du cristal, et la mesure des angles des différentes faces du cristal avec les trois faces qui servent de plans de coordonnées permettra de construire des plans parallèles à ces différentes faces. En examinant ainsi les diverses formes cristallines, on arrive à la loi suivante :

LOI DES INDICES RATIONNELS. — *Si, par un point de l'un des axes, on mène des plans parallèles aux différentes faces d'un cristal, les longueurs, interceptées par ces plans sur l'un des deux autres axes, sont entre elles dans des rapports rationnels simples.*

En d'autres termes, l'équation d'une face étant

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 1,$$

on pourra toujours représenter un plan parallèle à une autre face quelconque par l'équation

$$\frac{x}{ma} + \frac{y}{nb} + \frac{z}{pc} = 1,$$

m, n, p étant des nombres entiers simples; les longueurs a, b, c sont appelées les *paramètres* des axes. Il existe ici une double indétermination portant sur le choix des axes coordonnés et sur les paramètres de ces axes. Cette indétermination se retrouve d'ailleurs à chaque instant dans les Sciences physiques. Elle provient de ce que l'expérience ne donne jamais que des rapports, et que le choix de l'unité est toujours conventionnel. Cette convention devra être

au moyen du goniomètre d'application. C'était une sorte de compas dont on appliquait les deux branches sur les faces du dièdre à mesurer. On emploie, aujourd'hui les goniomètres optiques, dans lesquels l'angle du dièdre se déduit de l'angle de rayons lumineux réfléchis sur les deux faces. C'est la méthode employée en Physique pour mesurer l'angle d'un prisme.

choisie de façon à mettre, autant que possible, en évidence le fait le plus important dans le phénomène que l'on étudie.

× 5. **Axes cristallographiques.** — Les axes auxquels on rapporte le polyèdre cristallin sont choisis de façon à faire ressortir la symétrie de structure du cristal. On constate, en effet, que les faces d'un cristal sont, le plus souvent, symétriques par rapport à certaines droites et à certains plans. Les faces n'intervenant que par leur direction, la définition des axes et des plans de symétrie en Cristallographie n'est pas tout à fait la même qu'en Géométrie.

On dit qu'un plan P est un plan de symétrie d'un cristal lorsque, à toute face du cristal, correspond une face non parallèle, également inclinée sur le plan P.

On dit qu'une droite est un axe de symétrie d'ordre n , lorsque, par une rotation de $\frac{2\pi}{n}$ autour de cette droite, une face quelconque devient parallèle à une autre face. Les axes de symétrie que l'on a à considérer en Cristallographie sont: les *axes binaires* ($n = 2$, rotation de 180°), *ternaires* ($n = 3$, rotation de 120°), *quaternaires* ($n = 4$, rotation de 90°) et *sénaires* ($n = 6$, rotation de 60°).

Pour déterminer expérimentalement les axes et les plans de symétrie d'un cristal, le procédé le plus simple consiste à représenter le cristal en projection stéréographique. Pour cela, on suppose le cristal placé à l'intérieur d'une sphère; par le centre de cette sphère, on mène des perpendiculaires à chaque face et l'on représente cette face par l'extrémité du rayon qui lui est perpendiculaire. L'épure que l'on peut ainsi construire, lorsqu'on a mesuré les angles du cristal, permet de reconnaître quels sont les plans et les axes de symétrie du cristal considéré.

× 6. **Systèmes cristallins.** — L'étude des cristaux, conduite de cette façon, montre qu'on peut les réunir, au point de vue de la symétrie, en sept groupes distincts que l'on appelle *systèmes cristallins*. Tous les cristaux appartenant à un même système possèdent les mêmes éléments de symétrie; on prendra alors, pour chacun de ces groupes, un système particulier d'axes de coordonnées coïncidant avec les axes de symétrie d'ordre le plus élevé.

La détermination des longueurs qu'interceptent les différentes faces sur les axes permet de fixer la valeur relative du paramètre de chacun d'eux; on choisit ces paramètres de façon que, dans l'équa-

tion d'une face quelconque,

$$\frac{x}{ma} + \frac{y}{nb} + \frac{z}{pc} = 1,$$

m, n, p soient des nombres entiers aussi simples que possible.

7. **Forme primitive d'un système.** — Étant donnés deux polyèdres cristallins appartenant au même système, on peut déduire l'un de l'autre par des sections planes (*troncatures*) portant sur les sommets ou les arêtes et répétées de façon à respecter les éléments de symétrie. Haüy avait eu l'idée de considérer les différents polyèdres d'un système comme dérivant de l'un d'entre eux, le plus simple, par des troncatures répétées symétriquement sur les sommets et les arêtes. Pour ce polyèdre simple, qui n'est pas complètement déterminé, on prend un parallélépipède, sauf dans le cas du système sénaire, où c'est un prisme droit hexagonal. On donne à ce polyèdre le nom de *forme primitive* du système.

Un système cristallin se compose donc d'une forme primitive et d'une série de formes dérivées, possédant les mêmes éléments de symétrie. Il est à remarquer que les faces provenant des troncatures peuvent prendre un développement assez grand pour que les faces de la forme primitive disparaissent complètement.

On donne souvent aux systèmes cristallins le nom de la forme primitive qui leur correspond.

Voici quels sont les sept systèmes cristallins, leurs formes primitives et les axes qui les caractérisent :

1° *Système terquaternaire* ou *cubique*. — Forme primitive : cube. Les éléments de symétrie sont :

3 axes quaternaires formant un système trirectangle (parallèles aux arêtes menées par le centre);

4 axes ternaires (diagonales du cube);

6 axes binaires (droites joignant les milieux des arêtes opposées);

3 plans perpendiculaires aux axes quaternaires;

6 plans perpendiculaires aux axes binaires (plans diagonaux du cube).

2° *Système quaternaire* ou *quadratique*. — Forme primitive : prisme droit à base carrée.

1 axe quaternaire (droite joignant les centres des bases);

4 axes binaires perpendiculaires à l'axe quaternaire (droite joi-

gnant les sommets et les milieux des côtés de la section droite du prisme menée par le centre);

5 plans de symétrie perpendiculaires à chacun des axes.

3° *Système sénnaire* ou *hexagonal*. — Forme primitive : prisme droit ayant pour base un hexagone régulier.

1 axe sénnaire (droite joignant les centres des bases);

6 axes binaires perpendiculaires à l'axe sénnaire;

7 plans de symétrie perpendiculaires aux axes.

4° *Système ternaire* ou *rhomboédrique*. — Forme primitive : rhomboèdre (1).

1 axe ternaire (droite joignant les sommets des trièdres dont les trois faces sont égales);

3 axes binaires perpendiculaires à l'axe ternaire et faisant entre eux des angles de 120°;

3 plans de symétrie perpendiculaires aux trois axes binaires.

5° *Système terbinaire* ou *orthorhombique*. — Forme primitive : prisme droit à base rhombe ou à base rectangle.

3 axes binaires formant un système trirectangle (diagonales du losange et droite joignant les centres des bases);

3 plans de symétrie perpendiculaires aux axes.

6° *Système binaire* ou *clinorhombique*. — Forme primitive : prisme oblique à base rhombe ou à base rectangle.

1 axe binaire;

1 plan de symétrie perpendiculaire à cet axe.

7° *Système asymétrique* ou *triclinique*. — Forme primitive : prisme oblique à base de parallélogramme.

Dans ce système, il n'y a plus ni axe, ni plan de symétrie. Le seul élément de symétrie qui subsiste est un centre, c'est-à-dire qu'à toute face correspond une face parallèle.

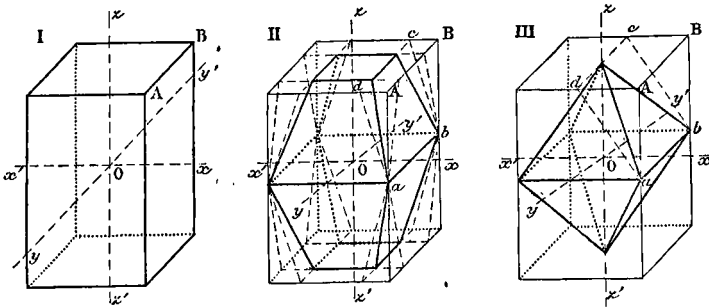
En résumé, tous les polyèdres cristallins peuvent être considérés comme dérivant de sept formes primitives par des troncatures satisfaisant à la loi de rationalité des indices et répétées de façon à conserver les éléments de symétrie de cette forme primitive.

(1) Rappelons que le mot *rhombe* est synonyme de losange. Le rhomboèdre est un parallélépipède dont les faces sont des losanges.

Appliquons ceci à quelques exemples.

La forme primitive du système quaternaire est le prisme droit à base carrée. Les axes de coordonnées auxquels se rapportent les cristaux de ce système sont : l'axe quaternaire joignant les centres

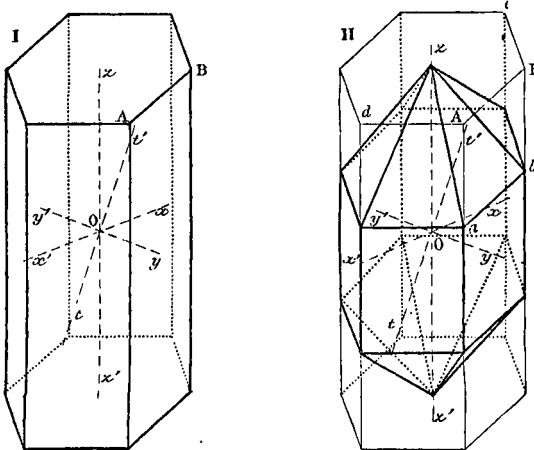
Fig. 3.



des faces carrées et les deux axes binaires joignant les centres des faces rectangles; on a donc un système d'axes rectangulaires. Les paramètres des deux axes binaires ont la même valeur ⁽¹⁾, et le paramètre de l'axe quaternaire a une valeur différente de celle-là.

Si l'on fait une troncature *abcd* (fig. 3) sur l'arête AB, cette

Fig. 4.



troncature devra être répétée symétriquement par rapport au plan

(¹) C'est ce que l'on exprime souvent en disant que ces deux axes sont égaux.

$\gamma O x$, puis par rapport à l'axe quaternaire $O z$. On obtient ainsi huit troncutures, et l'on peut constater que tous les éléments symétriques sont également modifiés. Suivant l'inclinaison de la troncuture on obtient différentes formes, telles que II ou III.

La forme primitive du système sénaire est le prisme hexagonal droit. On prend, dans ce cas particulier, quatre axes de coordonnées, l'axe sénaire $z z'$, et les trois axes binaires joignant les milieux des faces du prisme; les paramètres de ces trois axes sont égaux, et celui de l'axe sénaire a une valeur différente.

Une troncuture $abcd$ (fig. 4) sur l'arête AB devra être répétée symétriquement par rapport au plan $Oxyt$ et par rapport à l'axe sénaire; tous les éléments de symétrie sont alors également modifiés. On obtient ainsi la forme II qui appartient à certains cristaux de quartz.

×8. **Hémiédrie.** — Tous les polyèdres cristallins ne peuvent pas se déduire des sept formes primitives que l'on vient de décrire, au moyen de troncutures rationnelles et symétriques. Certains cristaux présentent une forme qui ne peut se déduire de l'une des formes primitives adoptées qu'à condition de ne pas tenir compte de tous les éléments de symétrie. Le cas, de beaucoup le plus fréquent, est celui que l'on désigne sous le nom d'*hémiédrie*.

On dit qu'un cristal est une *forme hémiédrique* d'un système lorsque, ou bien la moitié seulement des éléments semblables est modifiée, ou bien tous les éléments sont modifiés mais portent seulement la moitié des faces modifiantes qu'exigerait la symétrie du système. Si, par exemple, on coupe le sommet d'un cube par une facette perpendiculaire à l'axe ternaire, et qu'au lieu de répéter cette modification sur les huit sommets, ce qui conduirait à un octaèdre régulier, on la fasse porter seulement sur quatre, on obtient un tétraèdre régulier. On dit que le tétraèdre est une forme hémiédrique du système cubique (1).

×9. **Propriétés physiques des cristaux.** — Les corps cristallisés ne se distinguent pas seulement des solides amorphes par le fait de présenter des formes géométriques définies; ils possèdent en outre,

(1) Les cristaux du système ternaire étaient autrefois considérés comme des formes hémiédriques du système hexagonal, et l'on ne comptait, par suite, que six systèmes cristallins.

au moins pour ceux qui n'appartiennent pas au système cubique, la particularité de n'être pas isotropes, c'est-à-dire de présenter des propriétés variables avec les différentes directions autour d'un point. Les diverses propriétés physiques, l'élasticité, le coefficient de dilatation, la conductibilité thermique et électrique, l'indice de réfraction, etc., sont variables avec les directions considérées.

Le fait est particulièrement facile à constater pour la conductibilité thermique : si l'on recouvre de cire une plaque taillée dans un cristal et que l'on applique normalement à sa surface une pointe chauffée, la cire fond tout autour de la pointe à une distance d'autant plus grande que la conductibilité pour la chaleur est plus grande. Or on constate, en général, que la ligne qui limite la région où la cire a subi la fusion est, non un cercle, mais une ellipse. La conductibilité n'est donc pas la même dans les différentes directions.

La cohésion n'est pas non plus la même dans les différentes directions. Un cristal soumis à un choc se brisera suivant les directions qui correspondent au minimum de cohésion; ces directions sont appelées *plans de clivage*.

La valeur du coefficient correspondant à une propriété physique déterminée, dans une direction quelconque, peut se représenter par un segment de droite porté, dans cette direction, à partir d'un point fixe pris comme centre. Le lieu des extrémités de ces segments est alors une surface que l'on peut déterminer expérimentalement. Cette surface a été déterminée pour l'élasticité, la conductibilité thermique, la dilatation thermique; c'est toujours un ellipsoïde dont la forme dépend de la symétrie du cristal sur lequel on opère. On trouve ainsi :

- 1° Dans le système cubique, une sphère;
- 2° Dans le système quaternaire, un ellipsoïde de révolution autour de l'axe quaternaire;
- 3° Dans le système sénaire, un ellipsoïde de révolution autour de l'axe sénaire;
- 4° Dans le système ternaire, un ellipsoïde de révolution autour de l'axe ternaire;
- 5° Dans le système orthorhombique, un ellipsoïde à trois axes rectangulaires inégaux, coïncidant avec les trois axes binaires;
- 6° Dans le système clinorhombique, un ellipsoïde à axes inégaux, dont l'un coïncide avec l'axe binaire;
- 7° Dans le système triclinique, un ellipsoïde à trois axes inégaux;

la position des axes n'est nullement annoncée par la forme extérieure du cristal.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux peut se résumer ainsi :

Dans un corps cristallisé, les propriétés physiques sont, en général, variables avec les directions suivies autour d'un même point; mais elles sont absolument les mêmes pour toutes les directions parallèles, quel qu'en soit le point de départ. Les cristaux sont donc bien des corps homogènes, mais ils ne sont pas isotropes.

▷ 10. **Production des cristaux.** — Lorsqu'un corps est susceptible de se présenter à l'état cristallin, on l'obtient, en général, sous cette forme, toutes les fois qu'il prend lentement l'état solide. Les dimensions des cristaux sont d'autant plus considérables que la solidification est plus lente. Voici les procédés les plus employés (1).

Cristallisation par fusion. — Un corps solide est d'abord fondu par élévation de température puis abandonné à un refroidissement lent. On élimine une portion du liquide avant que la solidification soit complète et l'on aperçoit alors la portion solidifiée à l'état cristallin. Ce procédé réussit bien avec le soufre et un certain nombre de métaux, en particulier le bismuth.

Cristallisation par dissolution. — Le corps peut s'obtenir à l'état solide en partant d'une solution. Différents modes opératoires peuvent être employés dans ce but.

Si le corps est plus soluble à chaud qu'à froid, on prépare une solution saturée à chaud et on laisse refroidir; le corps se dépose alors en cristaux plus ou moins volumineux, suivant que le refroidissement est plus ou moins lent (azotate de potassium, alun, etc.).

On peut aussi éliminer le dissolvant d'une solution saturée par évaporation (2). C'est ainsi qu'en abandonnant à l'air une solution saturée de soufre dans le sulfure de carbone, on obtient souvent de gros cristaux de soufre.

Une curieuse application de cette méthode a été faite par Ebelmen, pour la reproduction des pierres précieuses naturelles. Ebelmen fai-

(1) La cristallisation est constamment employée pour purifier les corps (azotate de potassium, iode, etc.).

(2) C'est cette méthode que l'on emploie toujours quand la solubilité du corps ne varie pas beaucoup avec la température (sel marin).

sait dissoudre de l'alumine dans de l'anhydride borique fondu, puis chauffait pendant longtemps cette solution à très haute température. L'anhydride borique se vaporisait alors lentement et laissait déposer des cristaux d'alumine identiques aux cristaux naturels de corindon.

La méthode par dissolution est constamment utilisée pour obtenir la cristallisation des sels métalliques.

Cristallisation par sublimation. — Dans certains cas particuliers, où les corps peuvent passer directement de l'état de vapeur à l'état solide, on obtient des cristaux en faisant arriver le corps vaporisé au contact d'une paroi froide. C'est ainsi qu'on opère pour l'iode, le chlorure d'ammonium, le camphre, etc.

Cristallisation par réaction chimique. — Enfin, lorsqu'un corps solide se produit par une réaction chimique suffisamment lente, il prend fréquemment l'état cristallin. La plupart des précipités qui se forment lentement apparaissent nettement cristallisés (phosphate ammoniaco-magnésien, phosphomolybdate d'ammonium).

Becquerel a obtenu un grand nombre de corps cristallisés en séparant deux réactifs capables de leur donner naissance par une cloison poreuse ou un tube fêlé.

C'est au même ordre de faits qu'il faut rattacher les expériences de Sainte-Claire Deville, sur la cristallisation des oxydes. Deville plaçait un oxyde amorphe dans un tube de porcelaine, le chauffait au rouge et y faisait passer un courant d'acide chlorhydrique. Il se formait alors un chlorure, qui était décomposé par la vapeur d'eau dans une autre région du tube et laissait déposer l'oxyde à l'état cristallin. Ce ne sont là que quelques exemples parmi les cas très nombreux où les réactions chimiques donnent naissance à des corps cristallisés.

11. Dimorphisme. — Beaucoup de corps peuvent cristalliser sous plusieurs formes appartenant à des systèmes différents, suivant qu'ils ont été obtenus dans des conditions différentes, en particulier à différentes températures : on dit alors que le corps est *polymorphe*. Le cas le plus fréquent est celui où le corps est *dimorphe*, c'est-à-dire peut donner deux sortes de cristaux. Citons le soufre, qui donne par fusion des cristaux clinorhombiques et par dissolution des octaèdres orthorhombiques. L'anhydride arsénieux peut de même être obtenu sous forme soit d'octaèdres appartenant au système cubique, soit de prismes orthorhombiques (458). Parmi les corps dimorphes, signa-

lons encore la silice (581), l'oxyde d'antimoine, l'azotate de potassium, et le carbonate de calcium qui cristallise en rhomboédres (spath d'Islande) ou en prismes orthorhombiques (arragonite).

III. — LOIS DES COMBINAISONS.

12. **Corps simples et corps composés.** — Nous avons appelé *homogène* un corps qui peut être divisé en parties aussi petites que l'on veut sans que deux de ces parties soient différentes. Il faut remarquer ici que cette division doit être effectuée uniquement par des actions mécaniques; un corps n'est hétérogène que si l'on peut en retirer des particules de propriétés différentes par une simple division mécanique (1).

Beaucoup de corps soumis à l'action de certains agents physiques, la chaleur, l'électricité, etc., peuvent se séparer en plusieurs autres présentant des propriétés différentes. On donne à ces corps le nom de *corps composés*. Tout corps que l'on n'a pu séparer en plusieurs autres, par tous les moyens de décomposition connus, est appelé *corps simple* ou *élément*. Cette notion paraît essentiellement relative : il semble qu'on devrait dire *corps non décomposé*, ne sachant pas si ces corps sont réellement *indécomposables*. Cependant un certain nombre de propriétés, que nous étudierons plus loin, tendent à faire croire que si les corps considérés actuellement comme simples ne sont pas réellement des éléments, tout à fait indépendants les uns des autres, ils forment néanmoins une catégorie complètement à part.

On a isolé actuellement 70 corps simples qui, par leur combinaison, produisent tous les autres corps connus.

En étudiant les relations qui existent entre les masses des différents corps et les masses des éléments qui les composent, on est arrivé à un ensemble de faits très remarquables que l'on énonce généralement sous le nom de *lois des combinaisons en poids* (2) et qui sont les suivantes :

(1) Cette définition échappe souvent à l'expérience; elle est en tout cas une fonction de la puissance de nos moyens d'investigation. Tel corps que nous considérons actuellement comme homogène pourrait cesser de l'être si nous l'observions avec des microscopes beaucoup plus puissants que les instruments actuels; nous reviendrons plus loin sur ce point.

(2) Toutes ces mesures étant simplement des mesures de rapports, on peut considérer indifféremment les masses ou les poids. Nous emploierons dorénavant les poids pour nous conformer à l'usage admis.

13. **Loi de Lavoisier** (*loi des poids*). — *Le poids d'un composé est égal à la somme des poids des composants.*

C'est là un cas particulier de la loi suivante qui résulte de toutes les expériences faites jusqu'à ce jour :

Toutes les fois que la masse d'un corps éprouve une certaine variation, il se produit dans la masse d'un ou de plusieurs autres corps une variation égale et de signe contraire.

Lavoisier avait énoncé cette loi sous une forme très générale, mais peu précise : *Rien ne se perd, rien ne se crée dans la nature.*

14. **Loi de Proust** (*loi des proportions définies*). — *Les poids de deux corps qui s'unissent pour former un composé défini sont entre eux dans un rapport constant.*

Cet énoncé, auquel nous conservons sa forme habituelle, constitue une véritable tautologie. Il est impossible, en effet, d'obtenir une définition du composé défini autre que celle qui se déduit de la prétendue loi. Les propriétés physiques ne suffisent pas à caractériser un composé ; on obtient en effet des propriétés parfaitement définies pour un mélange d'eau et d'alcool en proportions déterminées, mélange que l'on ne considère jamais comme un corps composé. Il n'y a donc pas là de véritable loi, mais seulement la constatation d'un fait, d'ailleurs très remarquable.

Plusieurs éléments peuvent former des composés en se combinant suivant des proportions rigoureusement déterminées et qui restent les mêmes, quel que soit le moyen obtenu pour produire la combinaison ; si l'un des éléments est en excès, cet excès restera séparé après la combinaison. En d'autres termes, dans des conditions convenables, il tend à se séparer du mélange d'un certain nombre d'éléments des corps présentant une composition qui est toujours la même ; ce sont ces corps que l'on appelle *composés définis*.

15. **Loi de Dalton** (*loi des proportions multiples*). — *Lorsque deux corps peuvent s'unir en plusieurs proportions, pour donner plusieurs composés définis, les différents poids de l'un qui sont unis au même poids de l'autre dans les différents composés sont entre eux dans des rapports rationnels généralement simples.*

Ainsi, l'azote et l'oxygène peuvent s'unir en plusieurs proportions. L'analyse des différents composés obtenus montre qu'ils contiennent,

pour 14^{gr} d'azote, des poids d'oxygène égaux à 8^{gr}, 16^{gr}, 24^{gr}, 32^{gr}, 40^{gr}, poids qui sont entre eux dans des rapports simples. Pour la presque totalité des composés qu'étudie la Chimie minérale, le rapport $\frac{m}{n}$ des poids d'un même corps susceptibles de s'unir au même poids d'un autre corps est tel que m et n soient plus petits que 7.

× 16. **Loi de Richter** (*loi de proportionnalité*). — Si A et B représentent les poids de deux corps qui s'unissent au même poids C d'un troisième corps, les poids des deux premiers corps qui pourront se combiner entre eux seront dans un rapport égal à $\frac{A}{B}$ ou à un multiple simple de ce rapport.

Par exemple, 1^{gr} d'hydrogène se combine à 8^{gr} d'oxygène (eau), 14^{gr} d'azote se combinent à 8^{gr} d'oxygène (protoxyde d'azote); lorsque l'hydrogène et l'azote se combinent (ammoniac), leurs poids sont dans le rapport de 3 à 14, soit $3 \times \frac{1}{14}$.

× 17. Ces différentes lois ont été données par leurs auteurs à la suite d'études portant sur un nombre restreint de corps. Toutes les expériences effectuées jusqu'à présent les ont confirmées d'une façon de plus en plus parfaite à mesure que se perfectionnaient les méthodes expérimentales. C'est là un résultat peu fréquent en Physique, la plupart des lois connues étant des *lois approchées* qui cessent d'être exactes quand on fait des mesures plus précises que celles qui ont servi à établir ces lois. Les lois telles que celles que nous venons de considérer, pour lesquelles une plus grande précision des expériences conduit à une vérification de plus en plus parfaite, sont considérées comme des *lois exactes*.

IV. — NOMBRES PROPORTIONNELS.

ÉQUIVALENTS. — POIDS ATOMIQUES.

× 18. **Nombres proportionnels**. — Des lois relatives au poids des éléments susceptibles de se combiner entre eux, il résulte que l'on peut affecter chaque élément d'un coefficient tel que, dans tout composé, le rapport des poids des éléments combinés soit égal au rapport de leurs coefficients, ou à un multiple simple de ce rapport. Ces coefficients sont appelés les *nombres proportionnels* des éléments. Si, se reportant à l'exemple cité précédemment (16), on prend,

comme nombres proportionnels de l'hydrogène, 1, de l'azote, 14, de l'oxygène, 8, on voit que, d'après les lois de Dalton et de Richter, tout composé formé d'azote et d'oxygène contiendra des poids de ces deux corps dont le rapport sera un multiple simple de $\frac{14}{8}$.

Pour déterminer les nombres proportionnels des éléments, il faut en choisir un comme terme de comparaison; supposons que ce soit l'oxygène, pour lequel on adopte le nombre 16; le nombre proportionnel d'un élément sera le poids de ce corps qui peut se combiner à 16 d'oxygène. Il reste encore une grande incertitude, car l'on obtient expérimentalement autant de valeurs qu'il y a de combinaisons de l'oxygène avec le corps considéré. Aussi les nombres proportionnels employés ont-ils varié souvent, quoique dans des limites relativement peu étendues, depuis que cette notion a été introduite en Chimie.

19. **Symboles et formules chimiques.** — L'une des conséquences les plus fécondes de la notion des nombres proportionnels est la possibilité de représenter les corps par des formules indiquant, à première vue, leur composition pondérale. L'emploi de ces formules a été introduit en Chimie par Berzélius. Chaque corps simple est représenté par un symbole, formé le plus souvent par la première ou les deux premières lettres de son nom, français ou latin; de plus, ce symbole représente, non pas une quantité indéterminée du corps considéré, mais un poids de ce corps égal à son nombre proportionnel. Par exemple, les symboles de l'azote, de l'hydrogène et de l'oxygène étant Az, H et O, et leurs nombres proportionnels 14, 1, 16, les symboles Az, H, O représenteront des poids de ces différents corps qui seront entre eux comme 14, 1 et 16. Si H représente 1^{er} d'hydrogène, Az représentera 14^{er} d'azote, et O, 16^{er} d'oxygène. Pour écrire la formule d'un corps composé, il suffira de juxtaposer les symboles des éléments qui le forment, en les affectant d'exposants destinés à indiquer quel multiple du nombre proportionnel est le poids du corps simple qui entre dans la combinaison. L'eau est formée de 2^{es} d'hydrogène et 16^{es} d'oxygène; sa formule sera H²O. L'ammoniac contient 14^{es} d'azote unis à 3^{es} d'hydrogène; on écrira sa formule AzH³.

20. **Systèmes de nombres proportionnels usités actuellement.**

— Les systèmes de nombres proportionnels employés actuellement sont au nombre de deux, le système des *équivalents* et celui des

poids atomiques. Ces mots sont, l'un et l'autre, assez mal choisis, car ils paraissent attacher aux nombres proportionnels une signification qu'ils ne possèdent pas en réalité.

Le mot *équivalent* semble indiquer que des poids de deux corps, représentés par leurs nombres proportionnels, *s'équivalent* vis-à-vis d'un troisième corps, alors que ce mode de langage ne peut être employé que dans un nombre restreint de cas. Il serait absurde de dire que certains poids de deux éléments sont équivalents si ces éléments possèdent des fonctions chimiques différentes et ne se substituent jamais l'un à l'autre.

Quant au mot *poids atomique*, il semble relier les nombres proportionnels de ce système aux hypothèses anciennes sur la constitution de la matière que l'on désigne sous le nom de *théorie atomique*; c'est ce que l'on doit éviter de faire (1). La théorie atomique, que nous exposerons sommairement plus loin, est très séduisante; mais ce n'est qu'une hypothèse et, comme toutes les hypothèses d'ailleurs, elle est destinée, sinon à disparaître, du moins à se modifier profondément; tandis que les nombres proportionnels dits *poids atomiques* constituent un système particulier, fixé d'après des conventions choisies de façon à mettre sous une forme, en quelque sorte tangible, les phénomènes les plus importants de la Chimie. Cette notation subsisterait donc encore, alors même que la théorie atomique disparaîtrait complètement (2).

Il importe, par conséquent, de ne pas considérer les mots *équivalent* et *poids atomique* comme ayant en Chimie leur signification usuelle. Ce sont, pour ainsi dire, des indices destinés à distinguer l'un de l'autre les deux systèmes de nombres proportionnels. Dans le choix de ces nombres, on a dû se préoccuper d'obtenir des formules

(1) « Si j'en étais le maître, j'effacerais le mot *atome* de la Science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience, et jamais, en Chimie, nous ne devons aller plus loin que l'expérience. » (DUMAS, *Leçons sur la Philosophie chimique*, p. 315.)

(2) « Dans sa forme actuelle, la théorie atomique est bien loin d'être parfaite, et si elle interprète à merveille certains phénomènes de poids et de mesure qui, à la vérité, sont fondamentaux en Chimie, elle laisse dans l'ombre d'autres phénomènes....

» Mais, quel que soit le sort de l'hypothèse dont il s'agit, une chose est acquise définitivement : c'est la notation qu'on appelle *atomique*, puisqu'il faut bien lui donner un nom, mais qui est indépendante jusqu'à un certain point de l'hypothèse qu'elle rappelle. » (WURTZ, *Théorie atomique*, p. 240.)

« Entre ce qu'on appelle aujourd'hui *théorie atomique* et notation atomique, et la très ancienne hypothèse des atomes et de la matière discontinue, il n'y a qu'un lien excessivement lâche, un nœud qu'il est loisible à tout le monde de défaire sans employer l'épée d'Alexandre. » (SCHUTZENBERGER, *Traité de Chimie*, Introduction, p. IV.)

qui, non seulement fassent connaître la composition pondérale des corps qu'elles représentent, mais qui, de plus, réunissant sous un même type les corps de propriétés analogues, faisant prévoir même les réactions principales, soient, suivant l'expression de Gehrardt, des équations contractées. On a fait pour cela deux groupes de conventions; le premier a conduit au système dit des *poids équivalents*, le second au système dit des *poids atomiques*.

Quel que soit le système que l'on adopte; il faut d'abord déterminer expérimentalement un nombre proportionnel quelconque de l'élément que l'on considère. On prend comme terme de comparaison un élément déterminé, dont on fixe arbitrairement le nombre proportionnel. Berzélius prenait $O = 100$, Wollaston $O = 10$, Dalton $H = 1$. On prend généralement aujourd'hui $O = 16$, convention qui a l'avantage de conduire aux nombres les plus simples.

Pour chaque élément, on devra donc déterminer, par l'analyse, quel poids est susceptible de s'unir à 16 d'oxygène, ou à un poids déterminé d'un autre élément dont le nombre proportionnel, par rapport à l'oxygène, a déjà été obtenu. On doit chercher surtout, dans cette opération, à employer les composés dont l'analyse donne, pratiquement, les résultats les plus exacts; il est bon, pour plus de certitude, de faire plusieurs déterminations en partant de composés différents. Il reste ensuite à choisir le multiple ou le sous-multiple du nombre proportionnel ainsi obtenu, que l'on adoptera comme équivalent ou comme poids atomique. Nous indiquerons d'abord ici les conventions d'après lesquelles ont été choisis ces multiples ou sous-multiples, puis nous résumerons plus loin (35) les principales analyses effectuées pour déterminer les nombres proportionnels des corps étudiés dans cet Ouvrage.

21. **Système dit des poids équivalents.** — Les nombres proportionnels appelés *équivalents* n'ont pas été déterminés d'après des règles précises et fixées une fois pour toutes, mais d'après une série de conventions souvent incompatibles et qui ont beaucoup varié avec le temps. Aussi est-il souvent difficile de préciser les raisons qui ont conduit à l'adoption des équivalents des différents corps simples.

En 1816, Berzélius⁽¹⁾ publia des Tables indiquant la composition

(1) BERZÉLIUS, *Essai sur la théorie des proportions chimiques*, publié en français en 1819.

de la plupart des composés connus à cette époque et en déduisit une liste des nombres proportionnels des corps simples.

Berzélius n'indique pas de règle précise pour la fixation de ces nombres; le but qu'il cherche le plus souvent à atteindre est de représenter les différents composés par des formules ne contenant que des exposants entiers et aussi simples que possible.

En 1828, Dumas donna les règles suivantes :

« Le nombre proportionnel d'un corps est la quantité en poids de ce corps qui, en se combinant avec 100 d'oxygène, donne naissance au premier oxyde.

» Pour certains corps simples, qui forment avec l'oxygène des composés acides renfermant évidemment plusieurs proportions d'oxygène, on a pris pour nombre proportionnel la quantité du corps qui se trouve dans une quantité d'acide capable de saturer une quantité d'oxyde contenant 100 parties d'oxygène. »

(Ces 100 parties d'oxygène correspondent actuellement à 8 parties.)

Cette dernière règle a été employée par Dumas pour fixer l'équivalent d'un certain nombre de corps dont les principaux sont les suivants : chlore, brome, iode, sélénium, phosphore, arsenic, silicium et bore.

Enfin, en 1848, Gmelin (1) donna une liste de nombres proportionnels identiques à ceux que l'on emploie aujourd'hui sous le nom d'*équivalents*. Gmelin modifia un certain nombre de chiffres donnés par Berzélius et Dumas; il indique, comme lui ayant servi de guide, les règles suivantes :

1° On doit choisir les équivalents des corps simples de telle façon que les formules des corps composés ne contiennent que des exposants entiers, et que ces exposants soient aussi simples que possible.

2° En principe, la formule d'un acide doit représenter une quantité de ce corps capable de saturer la quantité d'une base qui est représentée par sa formule. Cette règle souffre des exceptions : certains acides doivent être considérés comme polybasiques, c'est-à-dire comme exigeant, pour se saturer, plusieurs équivalents de bases.

3° Si un métal donne un seul oxyde salifiable, on convient, à moins que les considérations d'analogies ne s'y opposent, que cet oxyde est formé de 1 équivalent du métal et 1 équivalent d'oxygène;

(1) GMELIN, *Handbuch der Chemie*, p. 50; Heidelberg, 1843.

c'est ce qui se produit pour le potassium et le sodium. Si le métal donne, en se combinant à l'oxygène, plusieurs composés basiques, on considère comme formé de 1 équivalent de métal et 1 équivalent d'oxygène l'oxyde qui se combine le plus énergiquement aux acides (1).

4° On admet que deux corps qui présentent de grandes analogies au point de vue de leurs propriétés physiques et chimiques donnent, en se combinant à un troisième, des composés répondant à la même formule.

Ces règles, comme on le voit, laissent une certaine place à l'arbitraire, mais elles sont toujours dominées par ce principe : *Donner aux corps analogues des formules analogues.*

En étudiant les propriétés des nombres proportionnels ainsi déterminés, on a observé un certain nombre de faits remarquables que l'on a considérés, par hypothèse, comme correspondant à des lois générales. Ces lois, vérifiées pour tous les corps relativement auxquels il n'y avait pas d'ambiguïté, ont servi ensuite à fixer les nombres proportionnels sur la valeur desquels on avait des doutes. Il semble, actuellement, que les nombres proportionnels doivent présenter des relations avec la plupart des propriétés physiques. Les propriétés pour lesquelles ces relations apparaissent avec le plus de netteté et ont été tout d'abord constatées sont : le volume des corps gazeux, la forme cristalline et la chaleur spécifique des solides; ce sont ces propriétés que l'on considère tout d'abord dans la recherche des analogies.

• x 22. **Relation des équivalents avec les volumes gazeux.** — Si l'on détermine le volume occupé par la quantité des différents corps, simples ou composés, représentée par leur symbole ou leur formule, dans des conditions de température et de pression identiques et telles que ces corps soient à l'état de gaz parfaits, on trouve que ces volumes ne peuvent prendre que trois valeurs différentes qui sont entre elles comme des nombres entiers simples. Par exemple, à la température de 0° et sous la pression de 76^{cm} de mercure, les quan-

› (1) Gmelin n'indique pas comment on mesure la force des bases. Aussi, cette règle, qui avait été posée d'abord par Berzélius, laisse une certaine indécision et a amené de longues discussions dans certains cas, pour le mercure, par exemple. Dans ce cas, aucune raison bien précise ne désignant un oxyde plutôt que l'autre, on peut dire que le choix a été fait arbitrairement.

tités des différents corps représentées par leurs symboles ou leurs formules occupent des volumes qui sont toujours 22^{lit}, 32, 11^{lit}, 16 ou 5^{lit}, 58.

Le volume de	$O = 8^{\text{gr}}$ d'oxygène	est, à 0° et 76 ^{cm} .	5,58
»	$Az = 14^{\text{gr}}$ d'azote	»	11,16
»	$CO = 14^{\text{gr}}$ d'oxyde de carbone	»	11,16
»	$AzH^3 = 17^{\text{gr}}$ d'ammoniac	»	22,32
»	$C^2H^4 = 16^{\text{gr}}$ de formène	»	22,32

On suppose ici que ces corps sont à l'état de gaz parfaits; on doit donc s'attendre à trouver entre les nombres indiqués et les nombres calculés des écarts de même ordre que ceux que présentent, avec les lois de compressibilité et de dilatation du gaz, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Cette considération peut s'étendre aux corps qui ne se volatilisent qu'à une température élevée. Il faut seulement mesurer leur densité dans des conditions de température et de pression telles qu'ils soient à l'état de gaz parfaits; on ramène ensuite le volume déduit de cette densité aux conditions choisies pour la comparaison en lui appliquant les formules déduites des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Par exemple, on pourra dire que $S = 16^{\text{gr}}$ de soufre occupe, à l'état de gaz parfait, à 0° et 76^{cm}, un volume sensiblement égal à 5^{lit}, 58, quoique le soufre soit un corps solide à 0°.

La densité de la vapeur de soufre, mesurée à une température suffisamment élevée pour qu'on puisse considérer cette vapeur comme un gaz parfait, est 2,2. En adoptant cette valeur, on calculera le volume occupé, à 0° et 76^{cm}, par 16^{gr} de soufre au moyen de la formule

$$16 = V \times 1,293 \times 2,2.$$

On trouve ainsi

$$V = 5^{\text{lit}}, 63.$$

Les volumes occupés, dans les mêmes conditions, par des quantités des différents corps égales à leur nombre proportionnel, sont donc entre eux dans des rapports très simples.

Gay-Lussac, qui remarqua le premier cette propriété très importante, énonça les deux lois suivantes :

× 23. Lois de Gay-Lussac (*lois des combinaisons gazeuses*). —

1° Les volumes de deux gaz qui peuvent s'unir pour former un composé défini sont entre eux dans un rapport simple.

2° Lorsque deux éléments gazeux donnent, en se combinant,

un composé gazeux, le volume du composé est dans un rapport simple avec les volumes des composants.

Tous ces volumes doivent, naturellement, être mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

Ainsi :

1 ^{vol} de chlore combiné à	1 ^{vol} d'hydrogène	donne	2 ^{vol} d'acide chlorhydrique.
1 ^{vol} d'oxygène	» 2 ^{vol} d'hydrogène	»	2 ^{vol} de vapeur d'eau.
1 ^{vol} d'azote	» 3 ^{vol} d'hydrogène	»	2 ^{vol} d'ammoniac.

* 24. On peut, à ces lois, ajouter les remarques suivantes qui n'ont pas le même caractère de généralité.

Le plus souvent, si la combinaison s'effectue entre volumes égaux, il ne se produit pas de contraction; le volume du composé est égal à la somme des volumes des composants. Si la combinaison a lieu entre un volume d'un corps et deux volumes de l'autre, le volume du composé est égal aux deux tiers de la somme des volumes. Enfin, si un volume de l'un des composants s'unit à trois volumes de l'autre, le volume du composé est égal à la moitié de la somme des volumes des composants. Les exemples cités plus haut correspondent à ces trois cas.

On a cherché à choisir les nombres proportionnels de façon à augmenter la simplicité de ces relations. C'est surtout dans le système des poids atomiques que ce résultat a été obtenu, comme nous le verrons plus loin. Dans la fixation des équivalents on s'est servi quelquefois des relations de volume pour fixer un équivalent douteux.

Ainsi, Berzélius représentait la silice par la formule SiO^3 ($Si = 21$); le chlorure de silicium devait alors s'écrire $SiCl^3$. Or l'analyse de ce composé prouve que sa vapeur renferme le double de son volume de chlore; par suite, la formule $SiCl^3$ correspondrait à 16^{lit}, 74, ce qui ne s'observe pour aucun composé connu. Cette remarque, jointe à l'isomorphisme des fluosilicates et des fluostannates, a fait adopter la valeur $Si = 14$ avec laquelle la formule du chlorure de silicium $SiCl^2$ correspond à 11^{lit}, 16.

* 25. **Équivalents en volume.** — D'après ce que nous venons de voir, le volume occupé à l'état gazeux, à 0° et 76^{cm}, par la quantité d'un corps représentée par son symbole ou sa formule dans le système des équivalents, est approximativement égal soit à 22^{lit}, 32, soit à 11^{lit}, 16, soit à 5^{lit}, 58. On exprime souvent cela en disant que l'équivalent en volume est 4,2 ou 1, prenant ainsi pour unité de volume 5^{lit}, 58 ou le volume occupé par 8^{gr} d'oxygène à 0° et 76^{cm}.

On appelle donc *équivalent en volume d'un corps gazeux le volume occupé par son équivalent en poids quand on prend pour unité le volume occupé par 8^{gr} d'oxygène dans les mêmes conditions de température et de pression.*

Les équivalents en volume des corps simples sont tous sensiblement égaux à 1 ou 2; ceux des corps composés sont tous sensiblement égaux à 2 ou 4.

Entre l'équivalent en poids E d'un corps, l'équivalent en volume x et la densité gazeuse par rapport à l'air d , on a évidemment la relation

$$E = x \times 5,58 \times 1,293 \times d.$$

Pour l'hydrogène, l'équivalent en poids est 1, l'équivalent en volume est 2; on aura donc

$$1 = 2 \times 5,58 \times 1,293 \times 0,0693;$$

de ces deux égalités on déduit

$$x = \frac{2E \times 0,0693}{d} = \frac{2E}{\delta},$$

en appelant δ la densité par rapport à l'hydrogène.

L'équivalent en volume est égal au double de l'équivalent en poids divisé par la densité rapportée à l'hydrogène.

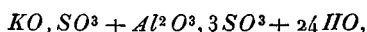
• X 26. **Isomorphisme.** — Il arrive fréquemment que l'une des substances qui constituent un cristal peut être remplacée par une autre sans que la forme du polyèdre soit modifiée. Dans les *grenats* naturels, par exemple, on trouve des cristaux identiques au point de vue de la forme et dont la composition peut varier notablement, une certaine quantité d'alumine y étant remplacée par de l'oxyde ferrique ou de l'oxyde de chrome, une certaine quantité de chaux par de l'oxyde ferreux. De même dans les sels appelés *aluns* (1), l'alumine peut être remplacée par de l'oxyde de chrome ou de fer, et les aluns ainsi obtenus peuvent cristalliser ensemble. Deux corps, qui sont ainsi susceptibles de concourir à la formation d'un même cristal, sont dits *isomorphes*. On admet, depuis Mitscherlich, que les corps qui peuvent se remplacer mutuellement, en proportions quelconques, dans un édifice cristallin doivent avoir même constitution chimique. Si donc on rencontre deux corps qui soient isomorphes, ou qui fournissent une série de composés isomorphes, et que la formule de l'un d'eux ait été préalablement fixée, on devra donner à l'autre une for-

(1) On donne le nom d'*alun* à la combinaison d'un sulfate de sesquioxyde (alumine, oxydes de chrome ou de fer) avec un sulfate de protoxyde (potasse, soude, ammoniacque).

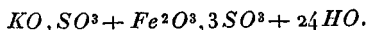
mule identique, et cela permettra de fixer l'équivalent de l'un de ses composants.

Considérons, par exemple, le premier cas étudié par Mitscherlich, les combinaisons du phosphore et de l'arsenic avec l'oxygène; les acides phosphorique et arsénique donnent, avec les oxydes métalliques, toute une série de composés isomorphes. L'équivalent adopté pour le phosphore, d'après d'autres considérations, étant 31, ce qui conduit, pour l'acide phosphorique, à la formule $PO^5, 3HO$, on doit choisir, pour l'équivalent de l'arsenic, un multiple de son nombre proportionnel tel que l'acide arsénique soit représenté par la formule $AsO^5, 3HO$.

L'aluminium donne, en se combinant à l'oxygène, un seul oxyde, qui renferme, pour 8 d'oxygène, 9,16 d'aluminium. Si l'on prenait ce dernier nombre pour équivalent de l'aluminium, l'alumine serait représentée par la formule AlO , mais cet oxyde étant isomorphe avec les oxydes de fer et de manganèse auxquels on attribue les formules Fe^2O^3 et Mn^2O^3 , on a pris pour équivalent de l'aluminium le nombre 13,75, qui donne à l'alumine la formule Al^2O^3 . L'alun ordinaire est ainsi représenté par la formule



analogue à celle de l'alun de fer



× 27. **Relation des équivalents avec la chaleur spécifique.** — Dulong et Petit remarquèrent en 1818 que le produit de la chaleur spécifique d'un corps simple par son équivalent en poids était toujours voisin soit de 6,4 soit de 3,2. Ils proposèrent alors de choisir les nombres proportionnels de telle façon que le produit fût toujours voisin de 6,4; les nombres proportionnels que l'on obtient ainsi furent désignés sous le nom d'*équivalents thermiques*; ces nombres coïncident avec ceux qu'on appelle actuellement *poids atomiques*.

Il faut remarquer que, la chaleur spécifique d'un corps étant une fonction de la température, la loi de Dulong et Petit ne peut être qu'une loi approchée. Aussi obtient-on dans certains cas, notamment pour le carbone et le bore, des écarts considérables. Weber, en mesurant la chaleur spécifique de ces corps à des températures très élevées, avait cru démontrer que cette chaleur spécifique tendait vers une limite à mesure que la température s'élève et que cette valeur limite satisfaisait sensiblement à la loi de Dulong et Petit. Mais, pour

le carbone, M. Monckman a montré (494) que Weber avait mal interprété les résultats de ses expériences et que la chaleur spécifique de cet élément ne tend pas vers une valeur fixe. Quant aux expériences relatives au bore, elles n'ont aucune valeur puisque Weber opérait sur du bore cristallisé qui n'est pas un produit pur (595); MM. Moissan et Gautier, en opérant sur du bore amorphe pur, ont reconnu que la chaleur spécifique de cet élément ne tend pas non plus vers une valeur fixe.

La relation qui semble exister entre les nombres proportionnels et les chaleurs spécifiques ne peut donc pas être regardée comme étant connue sous une forme définitive. Cependant on considère encore l'énoncé donné par Dulong et Petit comme constituant au moins une loi approchée.

28. **Système de nombres proportionnels, dit des poids atomiques.** — Ces relations des nombres proportionnels avec les volumes gazeux, la forme cristalline, la chaleur spécifique ont été découvertes au moyen des poids équivalents tels que les donne Gmelin. Ces nombres ne font pas ressortir ces relations sous une forme aussi simple que cela est possible. C'est pour arriver à ce résultat que l'on a modifié le système des nombres proportionnels employés et que l'on est arrivé au système des poids atomiques. Le système des poids atomiques, dû aux travaux de Gehhardt, de Dumas, de Wurtz, repose principalement sur les relations volumétriques qui sont les seules susceptibles d'un énoncé précis. Dans ce système, les autres propriétés des corps se trouvent également en relation avec les poids atomiques, et ces relations sont plus simples que pour tout autre système de nombres proportionnels. Le système des poids atomiques présente donc ce double avantage d'être susceptible d'une définition relativement précise et de mettre en évidence des relations remarquables entre les propriétés physiques des corps et les rapports suivant lesquels ils se combinent (1).

29. **Fixation des poids moléculaires.** — Ayant déterminé par l'analyse les nombres proportionnels des éléments, on choisit les

(1) La notation atomique est généralement adoptée aujourd'hui; cependant, dans cet Ouvrage, nous avons cru devoir indiquer les deux notations. Outre que la notation en équivalents n'est pas complètement abandonnée en France, il ne faut pas oublier que c'est elle qu'on retrouve dans tous les Mémoires importants relatifs à la Chimie minérale.

multiples ou sous-multiples de ces nombres que l'on adoptera comme *poids atomiques* en s'appuyant sur les considérations suivantes.

On détermine directement les nombres proportionnels des corps composés que l'on peut obtenir à l'état gazeux. Ces nombres proportionnels sont appelés *poids moléculaires* et se définissent ainsi :

Le poids moléculaire d'un composé défini, pouvant prendre l'état gazeux, est égal au poids de ce corps qui, à l'état de gaz, occupe, dans les mêmes conditions de température et de pression, le même volume qu'un poids d'hydrogène égal à 2^{gr}, soit 22^{lit},32 à 0° et 76^{cm}.

Le fait que les poids de volumes égaux des différents composés sont des multiples simples de leurs nombres proportionnels résulte directement de l'énoncé des lois de Gay-Lussac.

Pour déterminer le poids moléculaire P_m d'un corps gazeux, il suffit donc de connaître sa densité δ par rapport à l'hydrogène; on a, en effet,

$$P_m = 2\delta.$$

Si d est la densité par rapport à l'air, que l'on donne plus généralement

$$P_m = 2 \frac{d}{0,0693} = 28,88 \times d,$$

ce qui s'énonce :

Le poids moléculaire d'un composé gazeux est égal au produit de sa densité par le nombre 28,88 (1).

Le poids moléculaire d'un corps s'obtenant toujours facilement quand on connaît sa formule, on a là un précieux moyen mnémotechnique pour retrouver les densités des gaz.

La densité d'un gaz, rapportée à l'hydrogène, est égale à la moitié de son poids moléculaire.

La valeur que l'on obtient ainsi a reçu le nom de *densité théorique*; en général, elle s'écarte légèrement de la densité expérimentale.

Soit, par exemple, à déterminer le poids moléculaire de l'eau. L'analyse donne, pour la composition de ce corps, 1 d'hydrogène

(1) D'après les récentes déterminations de M. Leduc, la densité de l'hydrogène serait 0,0695, ce qui conduirait à la valeur 28,78 au lieu de 28,88.

et 8 d'oxygène; le poids moléculaire doit donc avoir l'une des valeurs 9, 18, 27, 36.

Or, le produit de la densité de la vapeur d'eau, 0,622, par le nombre 28,88, est égal à 17,96; le poids moléculaire de l'eau sera donc égal à 18. Les deux nombres ne coïncident pas exactement; nous avons déjà fait observer que les multiples simples indiqués par les lois de Gay-Lussac ne s'observent qu'à la condition de considérer les corps à l'état de gaz parfaits. Il faut d'ailleurs remarquer que la valeur exacte du nombre proportionnel est donnée par l'analyse et qu'il s'agit seulement, dans la fixation des poids atomiques, d'adopter un multiple déterminé de ce nombre.

Nous avons, de plus, introduit dans la définition le mot *composé défini* (14); il faut avoir bien soin, en effet, de s'assurer, avant de déterminer le poids moléculaire d'un corps d'après sa densité de vapeur, que ce corps n'a pas subi de décomposition en se volatilissant. Un certain nombre de corps ont donné lieu à de longues discussions, parce que le poids moléculaire, déduit de la densité de vapeur, ne conduisait pas à une formule en accord avec les analogies chimiques. Ces anomalies ont été expliquées par la dissociation que subissent ces corps en passant à l'état de vapeur (74).

Pour les corps dont on ne peut déterminer la densité de vapeur, on détermine le poids moléculaire au moyen de propriétés, vérifiées pour les corps dont le poids moléculaire a été déterminé directement, et que l'on suppose être générales. Les propriétés utilisées actuellement dans ce but ont été mises en évidence par les travaux de M. Raoult.

Ce savant a reconnu que, si l'on fait dissoudre une substance dans un liquide, l'abaissement du point de congélation du liquide est proportionnel à la quantité de substance dissoute dans l'unité de poids du liquide et inversement proportionnel au poids moléculaire de cette substance, à condition toutefois de ne considérer que des solutions très étendues.

Si donc on a dissous un poids p d'une substance de poids moléculaire x dans un poids P d'un certain liquide, et si Δ est l'abaissement du point de congélation de ce liquide, on aura

$$\Delta = m \frac{p}{Px},$$

m étant une constante qui ne dépend que de la nature du liquide, et que l'on détermine pour chaque liquide au moyen d'un corps de

poids moléculaire connu. La mesure de Δ permet donc de déterminer x .

Cette loi ne s'applique pas aux solutions dans l'eau des acides, des bases et des sels, ni, d'une manière générale, aux solutions qui sont conductrices de l'électricité. M. Raoult emploie, entre autres dissolvants, la benzine et l'acide acétique; l'eau peut être utilisée pour les substances organiques.

Il résulte également des travaux de M. Raoult que la diminution de la tension de vapeur d'un liquide volatil produite par la dissolution d'une certaine quantité d'une substance fixe est proportionnelle à la quantité de cette substance et inversement proportionnelle à son poids moléculaire. On a donc une relation de même genre que la précédente qu'il faut appliquer avec la même restriction en ce qui concerne les solutions conductrices de l'électricité. Cette restriction est cause que les lois découvertes par M. Raoult sont surtout utiles pour les corps organiques, les substances minérales étant généralement insolubles dans les liquides autres que l'eau.

•x 30. **Fixation des poids atomiques.** — Ayant ainsi déterminé les poids moléculaires des différents composés, on choisit les nombres proportionnels des corps simples, c'est-à-dire leurs poids atomiques, de façon qu'il n'y ait dans les formules des composés que des exposants entiers.

Le poids atomique d'un élément est la plus petite quantité de ce corps qui entre dans le poids moléculaire d'un composé quelconque.

Ce poids atomique sera donc le plus grand commun diviseur des poids de cet élément qui entrent dans les poids moléculaires des composés qui le contiennent.

La connaissance du poids moléculaire des composés ne permettra pas de fixer d'une façon absolue le poids atomique et n'en donnera qu'une limite supérieure; on pourra toujours supposer qu'il existe des composés non encore obtenus, et l'on devra, par suite, tenir compte des analogies physiques et chimiques; néanmoins, lorsqu'il s'agit d'éléments dont on connaît un grand nombre de combinaisons, il y a une très grande probabilité pour que la plus petite quantité d'un élément, contenue dans ces différents composés, soit, en réalité, la plus petite quantité qui puisse entrer dans un composé quelconque.

Supposons que l'on veuille déterminer le poids atomique de l'oxygène : on dressera le Tableau de toutes les combinaisons oxygénées dont on a pu prendre la densité gazeuse et déterminer, par suite, le poids moléculaire (elles sont excessivement nombreuses, nous n'en inscrivons que quelques-unes).

	Poids moléculaire.	Composition en poids.	
Eau.....	18	2 d'hydrogène	16 d'oxygène
Anhydride sulfureux	64	32 de soufre	32 »
Protoxyde d'azote.....	44	28 d'azote	16 »
Oxyde de carbone.....	28	12 de carbone	16 »
Anhydride carbonique...	44	12 de carbone	32 »

En examinant ce Tableau, on voit que 16 est le plus grand commun diviseur des quantités d'oxygène qui y entrent; 16 sera le poids atomique de l'oxygène.

La presque totalité des valeurs ainsi obtenues satisfont aux relations d'isomorphisme et de chaleur spécifique. Elles font même ressortir, comme l'a montré M. Mendelejeff, des relations des poids atomiques avec la plupart des propriétés des corps, relations encore mal définies il est vrai. Dans les quelques cas où ces relations ne seraient pas satisfaites, on modifie le poids atomique ainsi déterminé, de façon à faire disparaître cette exception. On obtient ainsi un système de nombres proportionnels qui a réellement une signification physique.

Lorsqu'un élément ne forme pas de combinaisons volatiles et que, par suite, son poids atomique ne peut être fixé par la mesure des densités gazeuses, on le détermine au moyen de la loi suivante :

LOI DE DULONG ET PETIT. — *Le produit de la chaleur spécifique d'un corps simple par son poids atomique est un nombre sensiblement constant et égal à environ 6,4.*

Cette loi n'est qu'une loi approchée, puisque les chaleurs spécifiques sont des fonctions de la température (27); mais elle suffit néanmoins, puisqu'il ne s'agit que de choisir entre plusieurs multiples du nombre proportionnel donné par l'analyse.

× 31. **Poids moléculaire des corps simples. Atomicité.** — Si l'on applique aux corps simples les règles données pour la fixation du nombre proportionnel des corps composés, on obtient le poids moléculaire du corps simple qui est, en général, différent du poids

atomique. Par exemple, le poids moléculaire de l'oxygène, c'est-à-dire la quantité de ce gaz qui occupe, à 0° et 76^{cm}, le volume de 22^{lit},32, est égal à 32^{gr}, double du poids atomique 16 : on dira que l'oxygène est *diatomique*, et l'on écrira le symbole de l'oxygène libre O²; de cette façon les quantités des différents corps gazeux qui entrent dans les équations chimiques correspondent au même volume 22^{lit},32. De même, un corps dont le poids moléculaire est quadruple du poids atomique sera dit *tétratomique*, et l'on écrira son symbole M⁴. Un corps dont le poids moléculaire est égal au poids atomique est dit *monoatomique*.

* 32. **Théorie atomique.** — Nous avons exposé les principes qui servent à la détermination des poids atomiques, indépendamment de toute hypothèse sur la constitution de la matière, afin d'établir une séparation bien nette entre tout ce qui se déduit de l'observation et tout ce qui est hypothétique. Il nous reste maintenant à exposer sommairement ce que l'on appelle aujourd'hui *théorie atomique*, les idées qu'elle contient étant constamment utilisées pour faciliter le langage chimique.

La théorie atomique repose sur les hypothèses suivantes :

1° Tous les corps sont formés par la réunion de particules très petites appelées *molécules*. C'est là une hypothèse très ancienne et à laquelle on a recours pour établir la théorie d'un grand nombre de phénomènes physiques. On admet donc que la matière n'est pas divisible à l'infini et l'on appelle *molécule* la plus petite quantité d'un corps qui puisse exister à l'état libre.

2° **HYPOTHÈSE D'AVOGADRO ET D'AMPÈRE.** — *A l'état de gaz parfaits et dans les mêmes conditions de température et de pression, tous les corps contiennent, sous le même volume, le même nombre de molécules.* Cette hypothèse a été émise pour permettre d'expliquer simplement l'existence des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, d'après lesquelles tous les gaz ont même compressibilité et même coefficient de dilatation. On en déduit immédiatement que le poids de la molécule de chaque corps, son *poids moléculaire*, est proportionnel à sa densité gazeuse.

Considérons une molécule d'un corps composé; elle sera elle-même composée et contiendra des poids de différents éléments que l'on peut déterminer si l'on connaît la composition du corps et si l'on admet que toutes les molécules qui le composent sont identiques. Or, on trouve ainsi qu'il existe, dans les molécules composées, des poids des éléments plus petits que leurs poids moléculaires déterminés par la densité de vapeur; on est donc conduit à admettre que les actions chimiques peuvent pousser la division de la matière plus loin que les actions physiques. La plus petite quantité d'un corps simple qui pourra être isolée par les actions chimiques s'appellera l'*atome*; son poids sera le *poids atomique* du corps considéré. On voit que, d'après cette définition, on déterminera le poids atomique, ou du moins une limite supérieure de ce poids, en prenant la plus petite quantité du corps qui entre dans toutes les molécules composées que l'on connaît.

Le poids moléculaire d'un corps simple, déterminé d'après sa densité de vapeur, étant, le plus souvent, différent de son poids atomique, on est amené à considérer les molécules des corps simples comme ayant une constitution analogue à celle des molécules composées, avec cette différence qu'elles sont formées par la juxtaposition d'un certain nombre d'atomes identiques entre eux. Par exemple, le poids moléculaire de l'hydrogène est double de son poids atomique; on doit donc se représenter la molécule de l'hydrogène comme formée par la réunion de 2 atomes HH⁽¹⁾; ce sera, pour ainsi dire, de l'hydrure d'hydrogène. Pour d'autres corps, tels que le phosphore et l'arsenic, le poids moléculaire est quadruple du poids atomique, la molécule est formée de 4 atomes. Pour d'autres, enfin, le mercure et le zinc, par exemple, le poids moléculaire et le poids atomique ont la même valeur : la molécule et l'atome sont identiques.

La molécule d'un corps composé sera formée d'un nombre donné d'atomes, et, si deux éléments forment plusieurs composés, les molécules de ces composés différeront toujours par un nombre entier d'atomes. On retrouve là, sous une forme très simple, les lois des proportions définies et des proportions multiples.

Ces conceptions permettent donc de se représenter simplement les principales lois des combinaisons; néanmoins, nous insistons encore sur ce point, il faut y voir, non pas une réalité objective, mais une illustration de ces lois, et bien se garder d'identifier l'atome chimique avec l'atome proprement dit, élément insécable de la matière, ce dernier n'étant qu'une conception philosophique, qu'il nous est impossible de vérifier.

* 33. Valence des atomes. Formules de constitution. — L'atome d'un élément est caractérisé par son poids relatif (poids atomique), que nous pouvons déterminer par l'étude des combinaisons où entre cet élément. Cette étude met également en lumière une propriété très importante de l'atome : c'est sa capacité de combinaison par rapport à un atome déterminé, capacité que l'on désigne généralement sous le nom de *valence* de l'atome.

Si l'on considère les combinaisons formées par différents éléments avec l'hydrogène, on constate que :

1	atome de chlore	peut fixer	1	atome d'hydrogène	HCl,
1	»	d'oxygène	»	2 atomes	» H ² O,
1	»	d'azote	»	3 »	» AzH ³ ,
1	»	de carbone	»	4 »	» CH ⁴ .

On dit alors que, par rapport à l'hydrogène, l'atome de chlore est monovalent, l'atome d'oxygène divalent, l'atome d'azote trivalent, l'atome de carbone tétravalent.

Ce qui fait l'importance de cette considération, c'est que les valences relatives, prises par rapport à un élément déterminé, subsistent très souvent par

(¹) Nous avons vu qu'on prenait le poids moléculaire de l'hydrogène comme terme de comparaison et qu'on le supposait égal à 2. Cette convention a pour but d'éviter que le poids atomique de l'hydrogène ne soit représenté par un nombre fractionnaire.

rapport à un autre élément. C'est ainsi que, si l'on prend le chlore comme terme de comparaison, on trouvera : l'hydrogène monovalent (HCl), l'oxygène divalent (Cl^2O), l'azote trivalent (AzCl^3), le carbone tétravalent (CCl^4). Le carbone qui se combine à 4 atomes de chlore ou d'hydrogène, éléments monovalents, se combine à 2 atomes d'oxygène, élément divalent (CO^2).

On est donc conduit à attribuer aux atomes une capacité de combinaison qui, sans être absolument fixe pour chacun d'eux, varie cependant dans des limites très étroites. On arrive ainsi à classer tous les composés, où entre un atome déterminé, en un nombre très restreint de groupes, correspondant tous au même type, en ce qui concerne la façon dont les atomes sont groupés pour former la molécule.

L'ensemble des résultats auxquels conduit l'étude de tous les composés connus, au point de vue que nous venons d'indiquer, peut se résumer comme il suit.

L'hydrogène et tous les corps qui se combinent à un seul atome d'hydrogène sont dits monovalents. Quand un corps ne se combine pas à l'hydrogène, il sera monovalent s'il se combine à un seul atome d'un autre élément monovalent. On dira, par exemple, que le potassium et le sodium sont monovalents parce qu'ils se combinent à un seul atome de chlore.

Les éléments qui se combinent à plusieurs atomes d'un élément monovalent sont dits, suivant le nombre de ces atomes, divalents, trivalents, tétravalents, etc.

La valence d'un atome n'est pas toujours une grandeur bien déterminée, car deux éléments peuvent former entre eux plusieurs combinaisons. Par exemple, le phosphore est trivalent si l'on considère le trichlorure de phosphore PCl^3 et pentavalent si l'on considère le pentachlorure de phosphore PCl^5 ; mais le nombre des valeurs de la valence d'un élément est toujours très restreint; de plus, on peut poser comme règle que la valence d'un élément conserve toujours une même parité (1). Par exemple, l'azote et le phosphore sont, suivant les cas, trivalents ou pentavalents; le carbone est tétravalent ou divalent. Enfin, pour un grand nombre d'éléments, il n'y a qu'une seule valeur de la valence.

Voici la liste des valences des éléments que nous rencontrerons le plus souvent :

Métalloïdes monovalents : Hydrogène, Fluor, Chlore, Brome, Iode; le brome et l'iode étant parfois trivalents.

Divalents : Oxygène, Soufre, Sélénium, Tellure; le soufre, le sélénium et le tellure étant parfois tétravalents.

Trivalents ou pentavalents : Azote, Phosphore, Arsenic, Antimoine.

Trivalent : Bore.

Tétravalents : Carbone, Silicium; le carbone étant parfois divalent.

Métaux monovalents : Potassium, Sodium, Argent.

Divalents : Baryum, Calcium, Zinc, Cuivre, Mercure.

(1) La seule exception est l'azote, qui est, en général, de valence impaire, et cependant se trouve divalent dans le bioxyde d'azote AzO .

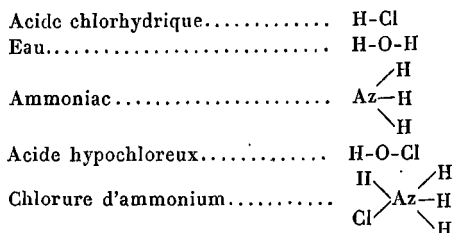
Divalents ou tétravalents : Fer, Chrome, Manganèse.

Trivalent : Or.

Tétravalents ou divalents : Étain, Platine.

On indique ceci en plaçant à côté ou autour du symbole de l'élément un nombre de traits égal à la valeur de sa valence. Ainsi, l'hydrogène et le chlore monovalents, seront représentés par H-, Cl-; l'oxygène divalent, par O=; l'azote trivalent ou pentavalent par Az≡ ou Az≡≡; le carbone tétravalent par C≡. La formation d'un composé sera alors considérée comme la *saturation* réciproque des valences des éléments en présence, et on l'indiquera en réunissant les traits qui représentent ces valences.

Voici, comme exemples, les formules de quelques corps :



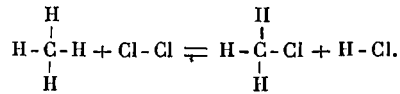
Enfin, il reste à signaler un fait très important de la théorie de la valence : c'est que deux atomes identiques peuvent saturer partiellement ou totalement leurs valences (hypothèse de Kékulé). Ainsi, dans l'hydrogène libre, les molécules sont formées de deux atomes saturant réciproquement leurs valences : c'est ce qu'on exprime par le symbole H-H; de même pour le chlore Cl-Cl, pour l'oxygène O=O.

On conçoit ainsi l'existence de certains radicaux ou groupes d'atomes ayant une valence inférieure, égale ou supérieure à la somme des valences des atomes composants. Par exemple, le radical -O-O- sera divalent, le radical =C=C= tétravalent, le radical ≡C-C≡ hexavalent, le radical ≡Fe-Fe≡ hexavalent.

On peut ainsi obtenir des formules graphiques, qui donnent une représentation du mode suivant lequel les atomes sont associés dans la molécule : c'est ce que l'on appelle une *formule de constitution*. Dans le cas des composés simples, tels que l'eau, ces formules ont peu d'intérêt; mais il n'en est pas de même quand, le composé se compliquant, le nombre des valences ne suffit pas à déterminer la formule de constitution. On fixe alors cette formule d'après l'étude des propriétés du composé, et elle devient un schéma de ces propriétés, pouvant donner d'utiles indications sur la manière dont ce composé se comportera en présence des réactifs. C'est surtout en Chimie organique que l'on utilise les formules de constitution. Nous ne pouvons donner qu'une idée assez faible de leur utilité en considérant les carbures d'hydrogène. Le formène CH⁴ se représente par le schéma



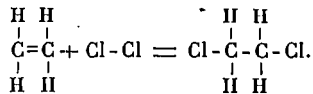
Cette formule indique que, les quatre valences du carbone étant satisfaites, on ne pourra, par l'action des réactifs, obtenir que des produits de substitution, et non des produits d'addition. Ainsi, avec le chlore, on aura la réaction de substitution (123) :



Le formène sera dit, pour cela, un *carbure saturé*. Si l'on considère, au contraire, l'éthylène C^2H^4 , représenté par



les atomes de carbone sont liés par deux valences, et l'on conçoit que l'une de ces valences puisse servir à fixer un nouvel atome aux carbones sans que la molécule subisse de dédoublement. C'est ainsi que l'on aura, avec le chlore, la réaction d'addition :



Nous retrouverons d'autres exemples de ces formules à propos des composés oxygénés du phosphore.

Un premier essai dans ce genre avait déjà été fait par Berzélius dans la notation destinée à représenter les sels métalliques. Berzélius écrivait le sulfate de potassium KO, SO^3 , indiquant par là le fait que, sous l'influence de l'électricité, le sel se dédoublait en potasse et acide sulfurique. Cette notation, adoptée par tous les Chimistes qui emploient le système des équivalents, est appelée *notation dualistique*. A la suite des travaux de Davy et de Dulong, on a reconnu que la véritable action du courant électrique, masqué parfois cependant par des actions secondaires, était de décomposer un sel en métal et radical acide; aussi écrit-on maintenant, en notation atomique, le sulfate de potassium $\text{SO}^+ \text{K}^2$ et non $\text{SO}^3, \text{K}^2\text{O}$.

V. — DÉTERMINATION DES NOMBRES PROPORTIONNELS.

34. Nous réunissons dans ce paragraphe, pour les principaux corps étudiés dans cet Ouvrage : 1° les procédés analytiques qui ont fixé définitivement un nombre proportionnel; 2° la valeur adoptée comme poids atomique; 3° la valeur adoptée comme poids équivalent.

Les deux systèmes de nombres proportionnels présentent d'ailleurs assez peu de différence. *Le poids atomique est égal au poids équivalent pour les éléments suivants :*

Hydrogène;

Fluor, chlore, brome, iode;
Azote, phosphore, arsenic, antimoine, bismuth;
Bore;
Potassium, sodium, argent ⁽¹⁾.

Pour tous les autres éléments, la valeur du poids atomique est double de celle de l'équivalent.

35. En 1815, le docteur Prout émit l'opinion que les nombres proportionnels des différents corps simples étaient des multiples de celui de l'hydrogène. Ce corps aurait pu être considéré comme une matière primordiale dont les condensations successives eussent formé les autres corps regardés comme simples. Plus tard, Dumas chercha à démontrer que les nombres proportionnels des divers éléments étaient des multiples du quart de celui de l'hydrogène. Les déterminations très précises dues à Marignac, Stas, etc., n'ont pas confirmé cette hypothèse, et il faut renoncer à exprimer les rapports de combinaison par des nombres simples. Néanmoins, on a ainsi des valeurs approchées faciles à retenir et qui suffisent dans la plupart des applications.

Quand on admettait l'hypothèse de Prout ou celle de Dumas, il était indifférent de rapporter les nombres proportionnels à $H = 1$ ou $O = 16$; mais, comme on a reconnu que le rapport de combinaison de l'hydrogène à l'oxygène était égal en réalité à $\frac{1}{15,88}$, il est devenu nécessaire de fixer le terme de comparaison choisi. Nous adopterons $O = 16$, avec MM. Marignac, Stas, Ostwald, etc. Ce choix est justifié par ce fait que la plupart des nombres proportionnels sont déterminés par l'analyse d'un composé oxygéné ⁽²⁾. Pour rapporter les nombres proportionnels à l'hydrogène, on aurait donc à faire une opération dans laquelle les erreurs des deux déterminations pourraient s'ajouter. De plus, quand on prend $O = 16$ comme terme de comparaison, les nombres simples, employés le plus souvent comme valeurs approchées, s'écartent le moins possible des résultats exacts fournis par l'expérience ⁽³⁾.

(1) Il faut ajouter à cette liste cinq métaux assez rares : le césium, le lithium, le rubidium, le thallium et le vanadium; on peut y joindre aussi les radicaux AzH^4 (ammonium) et Cy (cyanogène), qui se comportent comme des corps simples.

(2) « L'oxygène est, pour ainsi dire, un point central autour duquel se meut toute la Chimie. » BERZÉLIUS, *Sur la théorie des proportions chimiques*.

(3) M. Ostwald a fait remarquer que ce changement est tout à fait analogue à

D'une manière générale, pour fixer un nombre proportionnel, on détermine la composition d'un corps formé de l'élément considéré et de l'oxygène ou d'un corps dont le rapport de combinaison à l'oxygène soit préalablement connu. On multiplie ensuite les résultats de l'analyse par un facteur tel que le poids de l'oxygène soit exprimé par un multiple exact de 16 (ou que le poids de l'élément dont on connaît le nombre proportionnel soit exprimé par un multiple exact de ce nombre proportionnel); la valeur que l'on obtient ainsi représente le nombre proportionnel. Il reste ensuite à fixer le multiple ou sous-multiple de ce nombre adopté comme poids atomique ou poids équivalent; nous avons indiqué les règles suivies pour ce choix; nous ne les rappellerons que dans quelques cas particuliers.

Oxygène. — Pris comme terme de comparaison.

Poids atomique..... 16 Équivalent 8.

Hydrogène. — L'analyse de l'eau effectuée par Dumas donne comme nombre proportionnel 1,0032. M. Leduc a repris cette analyse et, en se mettant à l'abri de certaines causes d'erreur qui avaient échappé à Dumas et que nous signalerons plus loin (199), il est arrivé au nombre suivant :

Poids atomique..... 1,007 Équivalent 1,007
Valeur approchée..... 1.

Fluor. — Dumas, puis M. Moissan, ont déterminé la composition du fluorure de calcium et du fluorure de baryum en les décomposant par l'acide sulfurique. M. Moissan adopte comme nombre proportionnel la valeur 19,05.

• Poids atomique..... 19,05 Équivalent..... 19,05
Valeur approchée..... 19.

Chlore. — Le nombre proportionnel du chlore a été déterminé, en même temps que ceux de l'argent et du potassium, par Marignac, puis par Stas. Les combinaisons binaires oxygénées de ces éléments ne pouvant donner des résultats analytiques exacts, on a rattaché ces trois corps à l'oxygène au moyen du chlorate de potassium.

celui qui s'est produit pour l'unité de longueur. Le mètre est actuellement, non pas la $\frac{1}{4 \times 10^7}$ partie du méridien terrestre, mais la longueur de l'étalon conservé aux Archives.

Voici les opérations effectuées par Stas :

1° Décomposition par la chaleur d'un poids déterminé de chlorate de potassium :

122^{gr},589 de chlorate de potassium ont produit 74^{gr},589 de chlorure de potassium et 48^{gr} d'oxygène.

2° Transformation d'un poids connu de chlorure de potassium en chlorure d'argent, par double décomposition, à l'aide de l'azotate d'argent :

74^{gr},589 de chlorure de potassium ont donné 143^{gr},391 de chlorure d'argent.

3° Transformation d'un poids déterminé d'argent en azotate d'argent (dissolution dans l'acide azotique), puis en chlorure d'argent (précipitation par le chlorure de potassium) :

107^{gr},938 d'argent ont fourni 143^{gr},391 de chlorure.

En multipliant les nombres donnés par l'expérience par un facteur tel que le poids d'oxygène soit un multiple de 16, on est conduit à représenter la composition du chlorate de potassium par les nombres suivants :

K.... 39,136 O.... 48 ou 3×16 Cl.... 35,453.

Le nombre proportionnel du chlore est donc 35,453; on obtient en même temps le nombre proportionnel du potassium, 39,136, et celui de l'argent, 107,938.

Poids atomique..... 35,453 Équivalent..... 35,453
Valeur approchée..... 35,5.

Brome. — Le nombre proportionnel du brome a été déterminé par Marignac, puis par Stas, en opérant exactement comme pour le chlore. Ils ont trouvé 79,96.

Poids atomique..... 79,96 Équivalent..... 79,96
Valeur approchée..... 80.

Iode. — Marignac et Stas ont transformé un poids connu d'argent en iodure d'argent (dissolution du métal dans l'acide azotique; puis précipitation par l'iodure de potassium). Ils ont trouvé 126,86 pour le nombre proportionnel de l'iode.

Poids atomique..... 126,86 Équivalent..... 126,86
Valeur approchée..... 127.

Soufre. — De nombreuses déterminations de ce nombre propor-

tionnel ont été effectuées. Celles qui ont donné le résultat actuellement adopté sont dues à Stas.

Stas détermina la composition du sulfure d'argent par synthèse (action de la vapeur de soufre sur l'argent chauffé au rouge). Il trouva que 107,938 d'argent se combinent à 16^{gr},031 de soufre.

Poids atomique.....	32,062	Équivalent.....	16,031
	Valeurs approchées... 32 et 16.		

Azote. — Stas a déduit ce nombre proportionnel de la composition de l'azotate d'argent (transformation d'un poids connu d'argent en azotate par dissolution dans l'acide azotique) et de celle de l'azotate de potassium (transformation du chlorure de potassium en azotate par action de l'acide azotique). Il a obtenu, pour le nombre proportionnel de l'azote, la valeur 14,041.

Poids atomique.....	14,041	Équivalent.....	14,041
	Valeur approchée..... 14.		

Phosphore. — Schrötter, puis van der Plaats, ont déterminé le rapport de combinaison du phosphore et de l'oxygène en mesurant le poids d'anhydride phosphorique formé par combustion d'un poids connu de phosphore dans l'oxygène.

Ils ont trouvé, pour la composition de l'anhydride phosphorique :

P.....	62,06	O..	80 ou 5×16 .
Poids atomique.....	31,03	Équivalent.....	31,03
	Valeur approchée..... 31.		

Arsenic. — Pelouze, puis Dumas ont déterminé la composition du chlorure d'arsenic (461) en y dosant le chlore à l'état de chlorure d'argent. Ils ont trouvé :

As.....	25	Cl.....	35,45.
Poids atomique.....	75	Équivalent.....	75.

Carbone. — Le nombre proportionnel du carbone est déduit de la composition de l'anhydride carbonique déterminée par Dumas et Stas (543), puis par Roscoë (combustion du diamant et du graphite dans l'oxygène), par Stas (combustion de l'oxyde de carbone au contact de l'oxyde de cuivre), enfin par van der Plaats (combustion des différentes variétés de carbone pur dans l'oxygène). Ces expériences ont donné les nombres suivants :

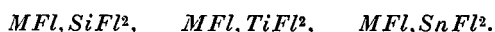
C.....	12,003	O..	32 ou 2×16 .
Poids atomique...	12,003	Équivalent.....	6,001
	Valeurs approchées... 12 et 6.		

Silicium. — Pelouze, puis Dumas ont déterminé la composition du chlorure de silicium (578) de la façon suivante : un poids connu de chlorure de silicium est décomposé par l'eau; il se forme de la silice et de l'acide chlorhydrique que l'on dose en le précipitant par l'azotate d'argent. On trouve que 7^{gr},1 de silicium sont combinés à 35^{gr},45 de chlore.

Thorpe et Young ont obtenu le même résultat en opérant sur le bromure de silicium et pesant la silice formée.

Poids atomique..... 28,4 Équivalent..... 14,2
Valeurs approchées.. 28 et 14.

La fixation de l'équivalent du silicium a donné lieu à de longues discussions. Berzélius prenait 21 (24); on a adopté définitivement la valeur $Si = 14$ après les travaux de Marignac qui a démontré que les fluosilicates étaient isomorphes des fluotitanates et des fluostannates. On a alors, pour ces différents corps, les formules analogues



Bore. — Sainte-Claire Deville a déterminé la composition du chlorure et du bromure de bore en les décomposant par l'eau. Les acides chlorhydrique ou bromhydrique formés étaient dosés par précipitation à l'état de sels d'argent.

Le nombre proportionnel du bore est assez mal déterminé. Il est sensiblement égal à 11.

Poids atomique..... 11 Équivalent..... 11.

L'équivalent du bore a été assez difficile à fixer; ce corps ne forme qu'un seul composé oxygéné, l'anhydride borique, et l'acide correspondant donne plusieurs séries de sels. On considère comme sels neutres les borates qui se rencontrent le plus fréquemment, et dans lesquels le rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide est de 1 à 3; on obtient alors pour l'anhydride borique la formule BO^3 .

36. Tableau des nombres proportionnels. — Les corps simples, aujourd'hui connus, sont au nombre de 70 : nous n'avons réuni dans ce Tableau que les plus importants.

Noms.	Poids atomiques.	Équivalents.
Aluminium.....	Al = 27,08	Al = 13,54
Antimoine.....	Sb = 120,29	Sb = 120,29
Argent.....	Ag = 107,938	Ag = 107,938
Arsenic.....	As = 75,00	As = 75,00

Noms.	Poids atomiques.	Équivalents.
Azote.....	Az = 14,041	Az = 14,041
Baryum.....	Ba = 137,04	Ba = 68,52
Bismuth.....	Bi = 208,01	Bi = 208,01
Bore.....	B = 11,00	B = 11,00
Brome.....	Br = 79,963	Br = 79,963
Calcium.....	Ca = 40,00	Ca = 20,00
Carbone.....	C = 12,003	C = 6,001
Chlore.....	Cl = 35,453	Cl = 35,453
Chrome.....	Cr = 52,15	Cr = 26,07
Cobalt.....	Co = 59,10	Co = 29,55
Cuivre.....	Cu = 63,44	Cu = 31,72
Étain.....	Sn = 118,10	Sn = 59,05
Fer.....	Fe = 56,00	Fe = 28,00
Fluor.....	Fl = 19,05	Fl = 19,05
Hydrogène.....	H = 1,007	H = 1,007
Iode.....	I = 126,864	I = 126,864
Magnésium.....	Mg = 24,38	Mg = 12,19
Manganèse.....	Mn = 55,09	Mn = 27,54
Mercure.....	Hg = 200,40	Hg = 100,20
Nickel.....	Ni = 58,50	Ni = 29,25
Or.....	Au = 197,25	Au = 98,62
Oxygène.....	O = 16,00	O = 8,00
Phosphore.....	P = 31,03	P = 31,03
Platine.....	Pt = 194,83	Pt = 97,41
Plomb.....	Pb = 206,91	Pb = 103,45
Potassium.....	K = 39,136	K = 39,136
Sélénium.....	Se = 79,07	Se = 39,53
Silicium.....	Si = 28,40	Si = 14,20
Sodium.....	Na = 23,058	Na = 23,058
Soufre.....	S = 32,063	S = 16,031
Strontium.....	Sr = 87,52	Sr = 43,76
Tellure.....	Te = 125,00	Te = 62,50
Zinc.....	Zn = 65,38	Zn = 32,69

VI. — NOMENCLATURE CHIMIQUE.

37. La nomenclature chimique a pour but de donner aux corps composés des noms qui indiquent les éléments dont ils sont formés et la proportion dans laquelle ces éléments sont combinés. Le premier essai de nomenclature rationnelle est dû à Guyton de Morveau. Sur son initiative, une Commission dont faisaient partie Lavoisier, Berthollet et Fourcroy posa les règles de formation des noms des corps composés. Ces règles subsistent encore, sauf de légères modifications, mais on y trouvera de nombreuses exceptions. Il aurait fallu, en effet, en toute rigueur, modifier les noms adoptés à mesure

que le nombre des composés connus augmentait, et cette variation incessante aurait présenté les mêmes inconvénients qu'une nomenclature purement arbitraire. Aussi n'a-t-on changé les noms anciennement admis que lorsqu'une découverte nouvelle modifiait profondément l'idée que l'on se faisait sur la composition du corps considéré (1).

Voici les principes qui ont servi de base à la nomenclature chimique :

On appelle *acide* un corps qui rougit la teinture de tournesol bleue. On appelle *base* un corps qui ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide. Si le corps n'agit ni sur le tournesol bleu, ni sur le tournesol rouge, on dit qu'il est neutre.

Ces actions sur le tournesol ne peuvent s'observer qu'à l'état de dissolution, et, par suite, les définitions précédentes ne s'appliquent pas aux corps insolubles. Après avoir remarqué qu'un acide pouvait être neutralisé par une base et inversement, on a généralisé cette propriété, et l'on dit d'un corps insoluble qu'il est basique s'il peut neutraliser un acide, qu'il est acide s'il peut neutraliser une base.

Les composés formés par la combinaison d'un acide et d'une base sont appelés *sels* (2).

38. Nomenclature des corps simples. — Les noms des corps simples sont choisis arbitrairement; assez souvent ils rappellent un de leurs propriétés (hydrogène de ὕδωρ, eau, et γεννάω, j'engendre; chlore de χλωρός, jaune verdâtre; phosphore de φῶς, lumière, et φέρω, je porte; etc.).

Les corps simples sont souvent séparés en deux groupes : les *métalloïdes* et les *métaux*. Les métalloïdes sont les corps qui ne donnent, en se combinant avec l'oxygène, aucun composé basique. Tous les autres corps simples forment la classe des métaux.

Quelques composés oxygénés pouvant jouer, dans certains cas, le

(1) « La nomenclature chimique n'est plus en harmonie avec la Science, et on ne saurait trop recommander aux commençants de l'apprendre comme une langue, et non comme l'expression d'un système. » DUMAS, *Traité de Chimie appliquée aux Arts*.

(2) On dit qu'un acide est saturé ou neutralisé par une base insoluble quand il ne peut plus dissoudre une nouvelle quantité de cette base; une base est neutralisée par un acide insoluble dans les mêmes conditions. Les sels ne sont pas toujours neutres au tournesol et le mot *neutralisation* provient de ce que, dans les premiers cas étudiés, on obtenait des sels réellement neutres au tournesol.

rôle de base, dans d'autres, le rôle d'acide, il est souvent difficile de fixer à quel groupe appartient un élément. C'est ainsi que l'antimoine et le bismuth sont considérés tantôt comme métalloïdes, tantôt comme métaux. Aussi cette distinction semble-t-elle destinée à disparaître.

39. Nomenclature des composés binaires. — On considère séparément les composés binaires, oxygénés et non oxygénés. Chacune de ces classes se divise elle-même en deux, suivant que ces composés sont acides ou non acides.

I. *Composés binaires oxygénés.* — 1° Les composés non acides (basiques ou neutres) sont réunis sous le nom d'*oxydes*. Pour les nommer, on fait suivre le mot oxyde du nom de l'élément combiné à l'oxygène. S'il existe plusieurs oxydes du même corps, on place devant le mot oxyde un préfixe indiquant la proportion d'oxygène qu'il renferme.

Exemples :

Cu^2O	Sous-oxyde de cuivre,
CuO	Protoxyde de cuivre (1),
MnO	Protoxyde de manganèse,
MnO^2	Bioxyde de manganèse,
Mn^2O^3 ($MnO^{\frac{3}{2}}$)	Sesquioxyde de manganèse,
FeO	Protoxyde de fer,
Fe^2O^3 ($FeO^{\frac{3}{2}}$)	Sesquioxyde de fer.

Il n'existe pas de préfixe particulier pour désigner les oxydes dont la formule est M^3O^4 , formule dont on rencontre quelques exemples. On ajoute alors au mot oxyde un adjectif rappelant l'une des propriétés du corps; on appelle aussi quelquefois ces oxydes *oxydes salins*, car on peut les considérer comme formés par la combinaison de deux autres oxydes, de même qu'un sel s'obtient par combinaison d'un acide et d'une base.

(1) Il est à remarquer que le préfixe *proto* est employé, tantôt pour désigner le composé répondant à la formule MO , tantôt pour désigner le premier degré d'oxydation. C'est ainsi qu'on trouve dans certains Ouvrages les désignations suivantes pour les oxydes de cuivre :

Cu^2O	Protoxyde de cuivre,
CuO	Bioxyde de cuivre.

Ce dernier procédé de nomenclature est beaucoup moins logique que le premier.

Exemples :

$Fe^3 O^4$ Oxyde magnétique ou oxyde salin de fer
($Fe O + Fe^2 O^3 = Fe^3 O^4$).

$Mn^3 O^4$ Oxyde brun ou oxyde salin de manganèse
($Mn O + Mn^2 O^3 = Mn^3 O^4$).

2° Pour nommer les composés oxygénés acides, on distingue plusieurs cas, suivant qu'il existe un ou plusieurs de ces composés pour l'élément considéré.

a. Il existe un seul composé oxygéné acide.

On fait suivre alors le mot acide du nom de l'élément combiné à l'oxygène suivi du suffixe *ique*.

Exemple :

Acide carbonique.

b. Il existe deux composés oxygénés acides.

On opère alors comme ci-dessus pour le plus riche en oxygène, et, pour l'autre, on emploie le suffixe *eux*.

Exemples :

Acide azotique,

Acide azoteux.

c. Il existe plus de deux composés oxygénés acides.

On emploie alors, outre les suffixes *ique* et *eux*, les préfixes *hypo* et *hyper* ou *per* pour distinguer les différents composés.

3 composés.	4 composés.	5 composés.
Acide..... ique	Acide..... ique	Acide per.... ique
Acide hypo... ique	Acide hypo... ique	Acide..... ique
Acide..... eux	Acide..... eux	Acide hypo... ique
	Acide hypo... eux	Acide..... eux
		Acide hypo... eux

Les exceptions que l'on rencontre à ces règles tiennent à deux causes : 1° Certains composés que l'on croyait susceptibles de former des acides ne le sont pas en réalité; le nombre des acides oxygénés s'est donc trouvé diminué par cette observation, on n'a pas néanmoins modifié les noms admis pour les autres composés acides. 2° Quand deux corps ayant des propriétés très voisines donnent des

composés oxygénés en nombre différent, on donne des noms semblables aux composés analogues. Ainsi on reconnaissait autrefois cinq composés oxygénés acides du chlore et deux seulement de l'iode; on a néanmoins nommé ces deux corps acides iodique et periodique, parce que leurs propriétés les rapprochent de l'acide chlorique et de l'acide perchlorique.

Nous avons déjà fait remarquer que la propriété acide (définie au moyen du tournesol) ne peut se constater que sur un corps en dissolution dans l'eau. Il en est de même, pour les composés oxygénés, en ce qui concerne l'action sur les bases. Un composé oxygéné acide, bien privé d'eau et mis en présence d'une base également anhydre, ne donne pas, en général, de combinaison ou produit un corps différent du sel que l'on obtient quand on fait réagir les mêmes corps en présence de l'eau (1). Partant de là, on réserve actuellement le mot acide pour les corps formés par l'union d'un composé oxygéné avec une certaine quantité d'eau, et l'on donne aux composés anhydres correspondants le nom d'*anhydrides*.

On doit donc dire : Les composés oxygénés se divisent en deux classes : 1° les *anhydrides*, susceptibles de s'unir à l'eau pour former un acide; 2° les *oxydes*, comprenant tous les autres composés binaires oxygénés.

Le nom de l'anhydride est d'ailleurs le même que celui de l'acide correspondant.

Prenons comme exemple les composés oxygénés du chlore et ceux de l'azote :

On nommait autrefois les composés oxygénés du chlore de la façon suivante :

ClO	Acide hypochloreux,
ClO^3	Acide chloreux,
ClO^4	Acide hypochlorique,
ClO^5	Acide chlorique,
ClO^7	Acide perchlorique.

(1) La nécessité de la présence de l'eau a été reconnue surtout dans l'étude des acides organiques. En Chimie minérale, on rencontre un certain nombre d'exceptions : par exemple, CO^2 se combine directement avec CaO ; SO^2 se combine directement avec BaO , et les composés obtenus sont les mêmes que lorsqu'on opère en présence de l'eau. Mais si l'on fait réagir AzH^3 sur CO^2 , on obtient le corps AzH^3, CO^2 (carbamate d'ammonium) et non AzH^3O, CO^2 (carbonate d'ammonium) comme en présence de l'eau. De même, AzH^3 et SO^2 secs donnent AzH^3, SO^2 (sulfamate d'ammonium), et, en présence de l'eau, AzH^3O, SO^2 (sulfate d'ammonium).

On dira aujourd'hui, d'après les remarques précédentes :

ClO	Anhydride hypochloreux,	ClO, HO ...	Acide hypochloreux,
ClO^2	Anhydride chloreux (?),	ClO^2, HO ..	Acide chloreux,
ClO^4	Peroxyde de chlore,		
ClO^5	(Inconnu),	ClO^5, HO ..	Acide chlorique,
ClO^7	(Inconnu),	ClO^7, HO ..	Acide perchlorique.

De même pour l'azote, on nommait :

AzO	Protoxyde d'azote,
AzO^2	Bioxyde d'azote,
AzO^3	Acide azoteux,
AzO^4	Acide hypoazotique,
AzO^5	Acide azotique.

Ces noms se transformeront actuellement comme il suit :

AzO	Protoxyde d'azote,		
AzO^2	Bioxyde d'azote,		
AzO^3	Anhydride azoteux,	AzO^3, HO	Acide azoteux,
AzO^4	Peroxyde d'azote,		
AzO^5	Anhydride azotique,	AzO^5, HO	Acide azotique.

II. *Composés binaires non oxygénés.* — Ici encore on distingue les composés acides et les composés non acides.

1° Les composés acides étant tous formés d'hydrogène combiné avec un autre élément, on les nomme *hydracides*. Pour former le nom d'un tel composé, on fait suivre le mot acide du nom de l'élément combiné à l'hydrogène, auquel on ajoute le suffixe *hydrique*.

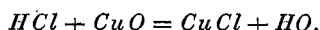
Exemples :

HCl	Acide chlorhydrique,
H_2S	Acide sulfhydrique.

On ne connaît pas d'élément fournissant deux hydracides.

Les hydracides peuvent agir directement sur les bases sans l'intervention de l'eau; ils possèdent donc réellement la fonction acide. On obtient généralement, par l'action d'un hydracide sur un oxyde basique, un composé binaire non acide et il s'élimine de l'eau.

Exemple :



2° Pour nommer les composés non acides, on prend le nom de l'un des éléments (on est convenu de choisir le plus électro-négatif);

on y ajoute le suffixe *ure* et l'on énonce ensuite le nom de l'autre élément. S'il existe plusieurs composés, on emploie un préfixe (proto, bi, tri, sesqui) indiquant combien d'équivalents du premier corps sont combinés à un équivalent du second (¹).

Exemples :

<i>BaCl</i>	Chlorure de baryum,
<i>FeS</i>	Protosulfure de fer,
<i>FeS²</i>	Bisulfure de fer,
<i>FeCl</i>	Protochlorure de fer,
<i>Fe²Cl³</i>	Sesquichlorure de fer.

40. Nomenclature des sels ternaires. — Les sels ternaires se forment par la combinaison d'un acide oxygéné et d'un oxyde basique; ils contiennent de l'oxygène et deux autres éléments. Les règles de nomenclature suivies par les Chimistes qui emploient la notation en équivalents ou la notation en atomes présentent une légère différence.

Les Chimistes qui emploient les équivalents considèrent les sels comme formés par l'union d'un anhydride avec un oxyde basique : c'est ce qu'on appelle la *théorie dualistique*. Par exemple, le corps obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'oxyde d'argent *AgO*, *SO³* est considéré comme formé d'oxyde d'argent anhydride et d'anhydride sulfurique; on déduit de cette hypothèse la règle de nomenclature suivante.

Pour former le nom d'un sel, on prend le nom de l'acide dans lequel on remplace le suffixe *ique* par *ate*, le suffixe *eux* par *ite*, et l'on fait suivre ce nom générique du nom de la base.

L'acide azotique et l'oxyde de cuivre formeront de l'azotate d'oxyde de cuivre *CuO*, *AzO³*.

L'acide hypochloreux et la potasse donneront de l'hypochlorite de potasse *KO*, *ClO*.

Avec l'acide sulfurique et le sesquioxyde de fer, on aura le sulfate de sesquioxyde de fer *Fe²O³*, *3SO³*.

Les Chimistes qui emploient la notation atomique considèrent les

(¹) Les règles énoncées jusqu'ici sont appliquées également, qu'on emploie la notation atomique ou la notation équivalente. Cependant, le préfixe pourra différer dans certains cas, suivant que l'on emploiera l'une ou l'autre des deux notations. Ainsi le chlorure de silicium serait, en équivalents, *SiCl²*, bichlorure de silicium, en atomes *SiCl₂*, tétrachlorure de silicium. . .

sels comme formés par la substitution d'un métal à l'hydrogène dans un acide; c'est ce que l'on appelle la *théorie unitaire*. Pour nommer un sel on fait suivre alors le nom générique non pas du nom de la base, mais du nom de l'élément qui a été substitué à l'hydrogène. Ainsi l'on dit *sulfate de potassium* et non *sulfate de potasse*, *azotate de sodium* et non *azotate de soude*.

Quand un même métal peut donner avec un acide deux sels différents, on les distingue en ajoutant au nom du métal les suffixes *eux* ou *ique*.

SO^4Fe , sulfate ferreux correspondant au sulfate de protoxyde de fer.

$(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$, sulfate ferrique correspondant au sulfate de sesquioxyde de fer.

VII. — ÉQUATIONS CHIMIQUES.

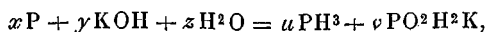
PASSAGE D'UNE NOTATION A L'AUTRE.

41. Équations chimiques. — Une réaction qui se produit entre plusieurs corps est généralement représentée par une équation déterminée de la façon suivante.

On écrit dans le premier membre, en les séparant par le signe +, les formules des divers corps mis en présence, puis on les affecte de coefficients tels que chaque terme représente le poids du corps que l'on emploiera. Dans le deuxième membre, on procède de même pour les formules des corps qui restent après que la réaction est terminée. Les deux membres de l'équation représentent alors, qualitativement et quantitativement, l'état du système avant et après la réaction.

Les coefficients qui entrent dans ces équations doivent être déterminés par l'expérience. L'analyse seule peut indiquer quelles sont les quantités des divers corps susceptibles de réagir mutuellement. Cependant, comme les poids des différents éléments doivent rester constants (13), on a ainsi une série de conditions qui suffisent, dans un grand nombre de cas, à déterminer quantitativement la réaction si l'on a effectué une analyse qualitative.

Par exemple, quand on met en présence du phosphore, de la potasse et de l'eau, il se produit du phosphure d'hydrogène et de l'hypophosphite de potassium. La réaction peut donc être représentée par l'équation

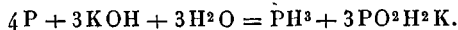


où x , y , z , u et v représentent les coefficients fournis par l'analyse quantitative. Mais, si l'on écrit que le poids de chaque élément reste constant, on a les conditions suivantes :

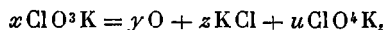
$$\begin{array}{ll} \text{Pour le phosphore.....} & x = u + v, \\ \text{Pour le potassium.....} & y = v, \\ \text{Pour l'hydrogène.....} & y + 2z = 3u + 2v, \\ \text{Pour l'oxygène.....} & y + z = 2v. \end{array}$$

Ces équations suffisent à déterminer les coefficients, de sorte que, dans le cas actuel, on peut se dispenser d'une analyse quantitative.

Il est d'ailleurs à remarquer que, le plus souvent, on ne pose pas ces équations et l'on déduit les coefficients d'un raisonnement très simple qui sera le suivant, pour le cas particulier que nous avons considéré. Une partie du phosphore employé se convertit en phosphure d'hydrogène par combinaison de P avec 3H, l'autre est transformée en hypophosphite de potassium par union de P avec KOH et OH (¹). Or, si l'on considère l'eau comme formée de H + OH, pour obtenir PH³ il faudra, pour P, 3H provenant de 3H²O qui fourniront 3OH, lesquels exigeront 3KOH et 3P pour donner 3PO²H²K; on devra donc employer (3 + 1) de phosphore, 3 de potasse et 3 d'eau et l'on obtiendra 1 de phosphure d'hydrogène, en même temps que 3 d'hypophosphite de potassium. La formule cherchée sera, par conséquent, la suivante :



Il n'arrive pas toujours que l'on puisse se dispenser d'une analyse quantitative pour trouver les coefficients : ainsi, quand on chauffe modérément du chlorate de potassium, il donne de l'oxygène en même temps que du chlorure et du perchlorate de potassium.



L'application de la loi de Lavoisier donne les conditions

$$\begin{array}{l} x = z + u, \\ 3x = y + 4u, \\ x = z + u, \end{array}$$

qui laissent indéterminé l'un des coefficients. Dans ce cas, c'est l'expérience seule qui peut fournir les valeurs qu'il convient d'adopter pour les coefficients.

(¹) Ce groupement OH est souvent désigné sous le nom d'*oxyhydrile*.

42. Transformation de la formule d'un composé isolé.

1° PASSAGE DE LA NOTATION EN ÉQUIVALENTS A LA NOTATION ATOMIQUE. — *Premier cas : La densité gazeuse du composé est connue.* — Les exposants de la formule ayant été multipliés, si besoin est, de façon que la formule en équivalents corresponde à 22^{lit}, 32 de vapeur, on divise par 2 les exposants des éléments pour lesquels le poids atomique est double de l'équivalent (34) et l'on a la formule atomique.

Exemples :

Formule en équivalents	C^2H^4	22, 32,
Formule atomique	CH^2	
Formule en équivalents	HO	11, 16,
»	H^2O^2	22, 32,
Formule atomique	H^2O	

Deuxième cas : La densité de vapeur du composé n'est pas connue. — Il n'y a pas alors de règle absolue; la formule en équivalents n'est souvent même pas fixée; c'est ainsi que l'on écrit indifféremment l'acide sulfurique SO^3 , HO , ou S^2O^6 , H^2O^2 . On divisera alors par 2 les coefficients des éléments pour lesquels le poids atomique est double de l'équivalent, ou bien on multipliera par 2 les coefficients des éléments pour lesquels le poids atomique est égal à l'équivalent, de façon à éviter l'introduction d'exposants fractionnaires. En même temps on passe de la notation dualistique à la notation unitaire.

Exemples :

Formule en équivalents	AzO^8, HO	ou	$AzO^6H,$
Formule atomique	$AzO^3H.$		
Formule en équivalents	SO^3, HO	ou	$SO^2H,$
Formule atomique	$SO^2H^2.$		

Si l'on avait divisé par 2 les exposants de S et O , on aurait eu $S^{\frac{1}{2}}O^2H$; en multipliant par 2 l'exposant de H , on évite l'exposant $\frac{1}{2}$.

2° PASSAGE DE LA NOTATION ATOMIQUE A LA NOTATION EN ÉQUIVALENTS. — *Premier cas : La densité gazeuse du composé est connue.* — En notation atomique, la formule d'un corps gazeux est toujours rapportée à 22^{lit}, 32. On double alors les exposants des éléments pour lesquels le poids atomique est double de l'équivalent, et l'on obtient la formule en équivalents, rapportée à 22^{lit}, 32.

G. ET C.

4

Exemples :

Formule atomique.....	CO ² ,
Formule en équivalents....	C ² O ⁴ .
Formule atomique.....	C ² H ⁶ O,
Formule en équivalents....	C ⁴ H ⁶ O ² .

Deuxième cas: La densité gazeuse du composé n'est pas connue.

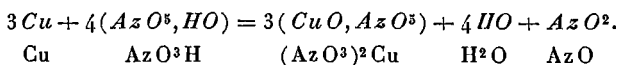
— On double les exposants des éléments pour lesquels le poids atomique est double de l'équivalent, et l'on obtient une formule en équivalents que l'on emploie, soit telle quelle, soit après en avoir divisé par 2 tous les exposants. On ne peut formuler de règle fixe; c'est là une question d'usage.

Exemples :

Formule atomique.....	PO ³ H ³ ,		
Formule en équivalents...	PO ⁶ H ³	ou	PO ³ , 3HO.
Formule atomique.....	(AzO ³) ² Ba,		
Formule en équivalents...	BaO, AzO ⁵	et non	(BaO) ² , 2AzO ⁵ .

43. Transformation d'une équation chimique. — Que l'équation soit notée en atomes ou en équivalents, la règle est la même. Au-dessous de chaque terme de l'équation primitive, on écrit la formule du composé dans l'autre notation, et on l'affecte d'un coefficient tel que le poids de ce composé soit le même dans les deux équations; on fait ensuite disparaître les coefficients fractionnaires en multipliant les deux membres de l'équation par un facteur convenable.

On a une formule en équivalents :



Cu représente un poids de cuivre deux fois plus grand que Cu, son coefficient devra donc être $\frac{3}{2}$;

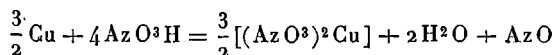
AzO³H représente le même poids que AzO⁵, HO; le coefficient sera dans les deux cas égal à 4;

(AzO³)²Cu correspond à un poids double de celui que représente CuO, AzO⁵, son coefficient sera donc $\frac{3}{2}$;

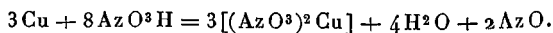
De même H²O aura pour coefficient 2;

Enfin AzO aura le même coefficient que AzO².

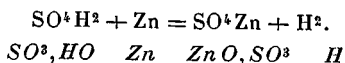
On obtient donc l'équation



ou, en multipliant tout par 2,

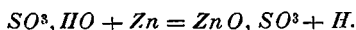


On a une formule atomique :



Tous les termes correspondent à des poids moitié plus petits que ceux représentés par les termes de l'équation primitive ; on doit donc multiplier par 2 tous les coefficients ou, ce qui revient au même, les laisser tels quels, puisque ces équations ne représentent que des rapports.

On obtient ainsi :



VIII. — TRANSFORMATIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.

44. La Physique et la Chimie ont pour but d'étudier les transformations que peuvent subir les différents corps. L'état d'un corps est défini par un ensemble de propriétés susceptibles d'une expression numérique (volume, masse, densité, chaleur spécifique, coefficient de dilatation, coefficient de compressibilité, etc.). Ces valeurs numériques peuvent, sous l'influence de causes très diverses, subir des modifications que l'on considère comme caractérisant des transformations du corps.

On a longtemps divisé ces transformations en transformations physiques et transformations chimiques. On appelait *transformations physiques* celles qui n'altéraient pas simultanément toutes les propriétés du corps considéré et qui disparaissaient en même temps que la cause de la modification ; on peut citer, comme exemples, la variation de volume produite par un changement de température, la variation de volume d'un gaz avec la pression, etc. On désignait sous le nom de *transformations chimiques* celles qui modifiaient profondément et simultanément la plupart des propriétés du corps et qui de plus persistaient après retour aux conditions initiales ; telle est la condensation d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène formant de l'eau au contact d'une flamme ou d'une étincelle électrique, l'union du soufre et du fer produisant du sulfure de fer sous l'influence de la chaleur, etc.

En cherchant à préciser cette distinction on était arrivé à appeler

transformations physiques celles qui étaient réversibles (1), *transformations chimiques* celles qui étaient irréversibles.

Mais les progrès de la Science ont montré qu'une même transformation pouvait se produire, suivant les circonstances, soit par voie réversible, soit par voie irréversible. C'est ainsi que le phénomène de la solidification d'un liquide constitue une transformation réversible au point de fusion, et une transformation irréversible à une température inférieure (phénomène de surfusion).

De même, la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène produite à la température ordinaire par une étincelle électrique est une transformation irréversible, mais le même phénomène peut se produire d'une manière réversible à une température de 1200° à 1300°. La séparation en transformations physiques et transformations chimiques est donc trop absolue; aussi est-elle généralement abandonnée aujourd'hui, quoique l'on emploie encore les mots *physique* et *chimique*, le plus souvent sans en préciser le sens.

Avant d'étudier ces différentes transformations, nous allons, tout d'abord, décrire les expériences capitales au moyen desquelles Sainte-Claire Deville montra que les phénomènes de combinaison et de décomposition pouvaient devenir réversibles, dans des conditions convenables.

Ces expériences ont porté sur les corps les plus stables que l'on considère en Chimie. La difficulté qu'il y avait à mettre en évidence qu'un corps, tel que l'eau, se séparait en ses éléments à une température suffisamment élevée, provenait de ce que, la réaction inverse étant possible dans ces mêmes conditions, les éléments mis en liberté se recombinaient aussitôt que la température s'abaissait. Il fallait donc les séparer au moment même où se produisait la décomposition. Voici les principales expériences effectuées.

γ 45. **Expériences de H. Sainte-Claire Deville.** — *Eau.* — La production d'hydrogène et d'oxygène, par l'action d'une température élevée sur la vapeur d'eau, a été tout d'abord démontrée grâce à l'inégalité des vitesses avec lesquelles ces deux gaz traversent les cloisons poreuses. Dans un fourneau à réverbère, donnant une tem-

(1) On dit qu'une transformation est *réversible* lorsque, la cause qui l'a déterminée venant à disparaître, le système revient à son état primitif en repassant par la même succession d'états intermédiaires que dans la première modification; il faut donc que, dans l'aller et le retour, pour ainsi dire, le chemin suivi soit le même.

pérature comprise entre 1100° et 1300°, on place un tube de porcelaine vernissée dans l'axe duquel est fixé un tube de terre poreuse. Dans le tube intérieur, on fait passer un courant de vapeur d'eau; l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau traverse la paroi poreuse plus rapidement que l'oxygène (1) et, pour l'entraîner, on fait passer dans l'espace annulaire un courant d'anhydride carbonique. Les gaz se rendent, à la sortie de l'appareil, dans une éprouvette contenant une dissolution de potasse qui absorbe l'anhydride carbonique. On a pu ainsi obtenir 1^{cc} de mélange d'oxygène et d'hydrogène par gramme d'eau employé.

La combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène peut être empêchée sans tube poreux, si le courant de vapeur est très rapide et si les gaz mis en liberté sont dilués dans un grand excès de gaz inerte; l'expérience a été effectuée par Deville, en faisant passer un courant rapide d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau dans un tube de porcelaine contenant des fragments de porcelaine destinés à augmenter la surface chauffée. Le gaz qui sort de l'appareil contient de petites quantités d'oxygène et d'hydrogène.

Enfin, pour mettre ce même fait en évidence, Regnault a utilisé la propriété que possède l'argent fondu de dissoudre l'oxygène. Une nacelle en porcelaine, contenant de l'argent, était placée dans un tube fortement chauffé que traversait un courant de vapeur d'eau. La vapeur entraînait de petites quantités d'hydrogène, et l'argent, retiré du tube, présentait à sa surface des boursouflures, causées par le dégagement des bulles d'oxygène, au moment de la solidification. C'est le phénomène bien connu du *rochage* de l'argent.

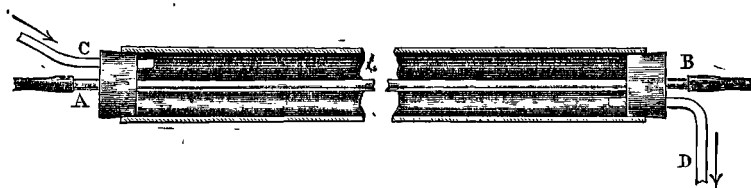
* 46. *Anhydride carbonique.* — L'anhydride carbonique se décompose en oxyde de carbone et oxygène. Un courant rapide d'anhydride carbonique bien pur est dirigé dans un tube de porcelaine, chauffé au moyen d'un fourneau à réverbère. Dès que la température est suffisamment élevée, le gaz cesse d'être complètement absorbable par la potasse; il reste un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène dans l'éprouvette où l'on recueille le gaz.

47. *Oxyde de carbone.* — L'oxyde de carbone, à une tempéra-

(1) La vitesse avec laquelle un gaz traverse une cloison poreuse est inversement proportionnelle à la racine carrée de la densité de ce gaz; cette vitesse de diffusion sera donc beaucoup plus grande pour l'hydrogène que pour tout autre gaz.

ture suffisamment élevée, donne naissance à du carbone et de l'anhydride carbonique; la réaction inverse est possible. Deville a mis cette décomposition en évidence au moyen d'un appareil appelé *tube chaud et froid*, qui permet d'obtenir, dans un espace très restreint, des températures très éloignées l'une de l'autre. Cet appareil (*fig. 5*) se compose d'un tube en porcelaine, que l'on chauffe dans

Fig. 5.



un fourneau à réverbère, et dans l'axe duquel est fixé un tube métallique AB, en laiton argenté, traversé par un rapide courant d'eau froide; la surface du tube métallique reste ainsi à une température d'environ 15°. Si l'on fait passer dans l'espace annulaire un courant d'oxyde de carbone, on constate que le gaz sortant trouble l'eau de baryte, et l'on trouve, à la fin de l'expérience, le tube métallique recouvert de charbon.

Le tube chaud et froid, donnant dans un espace très restreint toutes les températures comprises entre celles du tube extérieur et du tube froid, ne permet pas de déterminer à quelle température se produit la décomposition partielle que l'on observe. Deville chauffait l'oxyde de carbone dans un fourneau à réverbère; des expériences ultérieures de M. Berthelot ont montré que la décomposition était déjà très notable à 700°.

*48. *Anhydride sulfureux*. — Le tube chaud et froid permet également de démontrer la décomposition de l'anhydride sulfureux en soufre et anhydride sulfurique. L'argent n'agit pas sur l'anhydride sulfureux, même à 300°; or, à la fin de l'expérience, on trouve le tube de laiton argenté, qui a été constamment maintenu vers 15°, noirci par du sulfure d'argent, qui ne peut provenir que de l'action du soufre libre sur le métal. Quant à l'anhydride sulfurique, on reconnaît sa présence à ce que le tube attire l'humidité de l'air et aussi à ce que de l'eau versée à sa surface précipite par le chlorure de baryum.

×49. *Acide chlorhydrique.* — L'acide chlorhydrique se dédouble, vers 1300°, en chlore et hydrogène. C'est ce que permet de constater le tube chaud et froid, si l'on prend la précaution d'amalgamer le tube froid. Le mercure est très facilement attaqué par le chlore libre, mais il n'agit pas sur l'acide chlorhydrique, même à 300°. En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans l'espace annulaire, on trouve le tube froid recouvert de chlorure mercurieux, qui noircit au contact de l'ammoniaque, et le gaz sortant de l'appareil contient des traces d'hydrogène. *de chlorure mercurieux $Hg^{2+} Cl^{-}$ formé avec la dissolution d'ammoniaque le chlorure noir de mercure d'ammonium $Hg^{2+} Cl^{-}$ ou chloramide mercurique. (Test.)*

×50. *Sulfure de carbone.* — Dans toutes ces expériences, on a donc obtenu la décomposition des corps employés dans des conditions où c'est la réaction inverse que l'on observe d'ordinaire. M. Berthelot a réalisé une expérience encore plus démonstrative en produisant, dans le même appareil, la décomposition du sulfure de carbone et sa formation.

Il place pour cela, dans un fourneau à réverbère, deux tubes de porcelaine concentriques; dans l'espace annulaire se trouve du coke sur lequel on fait passer de la vapeur de soufre. Le coke étant chauffé au rouge, on peut recueillir, à la sortie du tube extérieur, du sulfure de carbone. En même temps, on fait passer dans le tube intérieur des vapeurs de sulfure de carbone pur; ce corps se décompose sous l'influence de la chaleur et l'on observe, à la fin de l'expérience, un dépôt de charbon sur les parois internes du tube central.

×51. L'étincelle électrique, donnant en un point seulement d'une masse gazeuse une température très élevée, fournit des conditions analogues à celle du tube chaud et froid, et qui permettent de mettre en évidence la décomposition partielle d'un grand nombre de corps.

C'est ainsi que, sous l'influence d'une longue série d'étincelles électriques, on voit le volume de l'anhydride carbonique augmenter graduellement, par suite de sa décomposition en oxygène et oxyde de carbone. Lorsque ces gaz sont en proportion suffisante, ils se recombinent, une explosion se produit et l'on retrouve le volume primitif.

L'emploi de l'étincelle est surtout avantageux lorsque la décomposition est très faible; on peut alors augmenter beaucoup la quantité de corps décomposée, si l'on opère en présence de réactifs absorbants qui éliminent l'un des produits de la décomposition à mesure qu'il se produit. C'est ainsi que l'étincelle électrique peut

décomposer complètement l'oxyde de carbone en anhydride carbonique et carbone quand on opère en présence d'une dissolution de potasse, qui absorbe l'anhydride carbonique.

× 52. Sainte-Claire Deville a donné à toutes ces décompositions, limitées par l'action inverse, le nom de *dissociation*.

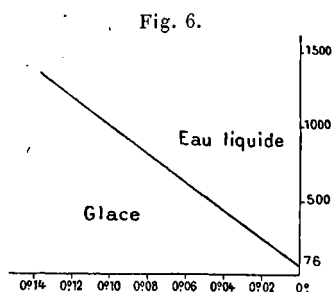
Les expériences ne se passent pas, en réalité, tout à fait aussi simplement que celles qu'on vient de décrire. Par exemple, dans la dissociation de l'eau, on obtient, outre l'oxygène et l'hydrogène, de petites quantités d'oxyde de carbone, provenant de la dissociation de l'anhydride carbonique employé. Dans la dissociation de l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone formé subit, lui aussi, un commencement de décomposition et donne du carbone. Aussi toutes ces expériences sont-elles purement qualitatives; elles mettent en évidence la réversibilité des phénomènes de combinaison et de décomposition, dans des conditions convenables, mais ne peuvent servir à faire aucune mesure, et par suite à déterminer aucune loi.

× 53. **Systèmes stables et systèmes hors d'équilibre.** — Pour arriver à concevoir et à classer les différentes transformations d'un corps ou d'un système de corps, nous considérerons d'abord quelques cas particuliers.

L'eau, par exemple, peut exister sous les trois états, solide, liquide et gazeux; mais, dans des conditions données de température et de pression, un seul de ces états est stable. Au-dessous de 0° et à la pression de 76^{cm} , l'état stable est l'état solide; au-dessus de 0° et à la pression de 76^{cm} , l'état stable est l'état liquide. On peut obtenir de l'eau liquide au-dessous de 0° et à la pression de 76^{cm} (phénomène de surfusion), mais il suffit d'agiter ce liquide ou de le mettre en contact avec une parcelle de glace pour le faire passer brusquement à l'état solide. Nous dirons que l'eau liquide, au-dessous de 0° et à la pression de 76^{cm} , est *hors d'équilibre*. A 0° et à la pression de 76^{cm} , les états solide et liquide sont tous deux stables: on peut avoir au contact des proportions quelconques de glace et d'eau, et la transformation s'effectue indifféremment dans un sens ou dans l'autre. Nous dirons que, dans ces conditions, la glace et l'eau sont en *équilibre*.

Il existe toute une série de valeurs correspondantes de la température et de la pression pour lesquelles la glace et l'eau sont en équilibre. Ces points d'équilibre (points de fusion sous différentes

pressions) ont une grande importance; si l'on en a déterminé expérimentalement quelques-uns, on peut les représenter graphiquement en portant en abscisses les températures et en ordonnées les pressions correspondantes (¹); la courbe qui joint les points ainsi obtenus donne tous les autres points par interpolation. Chaque point du plan correspondant à une pression et à une température déterminées, cette courbe (*fig. 6*) indique que le point de fusion, point pour lequel l'eau solide et l'eau liquide sont en équilibre, correspond à une température d'autant plus basse que la pression est plus considérable. La courbe sépare le plan en deux régions; dans l'une, l'état stable est l'état solide dans l'autre, l'état stable est l'état liquide.



Si nous considérons encore l'eau, mais à des températures très différentes, en supposant que la pression reste constamment égale à 76^{cm}, nous arrivons à une autre transformation : au-dessous de 100°, l'état stable est l'état liquide; au-dessus de 100°, l'état stable est l'état gazeux. On peut également obtenir de l'eau à l'état liquide au-dessus de 100° et à la pression de 76^{cm} (liquide surchauffé), mais cette eau est alors hors d'équilibre. A 100°, les deux états liquide et gazeux sont en équilibre : ils peuvent alors coexister, en contact direct, en proportions quelconques et le passage d'un état à l'autre s'effectue indifféremment dans un sens ou dans l'autre (propriétés des vapeurs saturantes).

A chaque pression correspond une température pour laquelle l'eau liquide et sa vapeur sont en équilibre. L'ensemble des points qui représentent graphiquement ces conditions constitue la courbe des tensions de la vapeur d'eau. Nous retrouvons ici les mêmes particularités que pour le passage de l'état solide à l'état liquide; il en est de même pour toutes les transformations des corps.

Considérons encore le système formé par un mélange d'oxygène et d'hydrogène dans les proportions où ces gaz se combinent pour former de l'eau. A une certaine pression, il y aura une température au-dessous de laquelle l'état stable sera l'eau; supposons que ce soit

(¹) Toutes ces pressions sont exprimées ici en centimètres de mercure.

T°. Au-dessus de cette température, l'état stable sera le mélange des deux gaz; à T°, l'eau et le mélange d'oxygène et d'hydrogène seront en équilibre et le passage de l'un à l'autre s'effectuera d'une manière réversible; au-dessous de cette température, on pourra bien obtenir un mélange d'oxygène et d'hydrogène, mais il sera alors hors d'équilibre et il suffira d'une étincelle électrique ou même de la présence d'un peu de mousse de platine pour que le système soit ramené totalement à l'état d'eau, *quelle que soit la masse* de ce mélange.

Ainsi, un système de corps possède, dans des conditions déterminées de température et de pression, un seul état *stable*. Ce système peut cependant, dans ces mêmes conditions, se présenter parfois sous d'autres états, mais il se trouve alors dans des conditions spéciales et nous disons qu'il est *hors d'équilibre*.

L'état d'un système hors d'équilibre peut être comparé à celui d'un poids suspendu par un déclic. Il suffit de manœuvrer ce déclic pour que le corps tombe et de même qu'il n'y a aucune proportion entre le travail nécessaire pour manœuvrer le déclic et le travail produit par la chute du poids, de même il n'y a aucune proportion entre la chaleur dégagée par l'étincelle électrique qui provoque l'explosion d'un mélange gazeux détonant et celle qui est mise en jeu par la combinaison de ces gaz.

Enfin, pour un certain nombre de valeurs de la température et de la pression, un système de corps peut se présenter sous deux états stables. Il y a alors *équilibre* entre ces deux états qui peuvent co-exister en contact direct, le passage de l'un à l'autre s'effectuant indifféremment dans les deux sens et d'une façon réversible.

Les transformations subies par un système se produisent d'une façon complètement différente suivant que le système est primitivement hors d'équilibre ou qu'il est à l'état stable.

Un système hors d'équilibre se transformera sous l'influence de causes susceptibles de détruire les résistances passives qui maintiennent le système hors d'équilibre. Comme nous ne savons rien en général sur ces résistances passives, nous ne pourrions donner que des indications résumant un certain nombre de faits expérimentaux sur les transformations des systèmes hors d'équilibre.

Quand un système est à l'état stable, il faut, pour le transformer, faire varier la température et la pression de façon à leur donner des valeurs pour lesquelles l'état stable sera un autre état. Pendant cette variation, il y aura forcément un moment où les conditions seront telles que les deux états soient en équilibre; c'est à ce moment que

s'effectue la transformation, suivant des lois bien déterminées dont nous indiquerons les plus importantes. Nous allons étudier d'abord ces transformations des systèmes primitivement à l'état stable, transformations qui se produisent en un point d'équilibre et par voie réversible.

x 54. A ces différentes transformations des systèmes primitivement à l'état stable, on a donné des noms particuliers.

Lorsqu'un corps subit une transformation qui ne modifie pas sa masse, on dit que l'on a un *changement d'état*. Pendant longtemps on n'a connu comme telles transformations que la fusion, la solidification, la vaporisation et la condensation que l'on appelle *changements d'état physique*. Actuellement on connaît des transformations tout à fait comparables à celles-là dans lesquelles un corps passe d'un état solide à un autre état solide, par exemple, ou directement d'un état solide à un état gazeux sans fusion intermédiaire. Ces transformations, qui ne se distinguent des autres qu'en ce qu'elles ont été connues plus tard, sont généralement appelées *changements d'état allotropique*.

Lorsque la transformation porte sur plusieurs corps dont la masse subit des variations, on a une transformation chimique. Quand un corps composé se sépare en plusieurs autres, on dit qu'il y a *décomposition*, et inversement quand plusieurs corps se réunissent pour en former un seul on dit qu'il y a *combinaison*.

On appelle *dissociation* la décomposition partielle que subit un corps, maintenu en présence de ses produits de décomposition, lorsque ces produits peuvent se recombinaer, dans les conditions mêmes où s'est produite la décomposition; la transformation cesse quand les proportions des deux états du système sont telles que l'on soit dans les conditions correspondant à l'équilibre des deux états.

Si le même fait se produit pour un système de corps, la transformation limitée par la réaction inverse donne lieu à un phénomène d'*équilibre chimique*.

TRANSFORMATIONS RÉVERSIBLES NE MODIFIANT PAS LA MASSE DES CORPS CONSIDÉRÉS.
(CHANGEMENTS D'ÉTAT PHYSIQUE. — CHANGEMENTS D'ÉTAT ALLOTROPIQUE.)

x 55. Comme nous venons de le voir, les transformations réversibles, ne modifiant pas la masse des corps, sont généralement appelées *changements d'état*; les uns sont dits physiques, les autres

allotropiques, suivant une distinction purement conventionnelle.

Toutes les transformations que nous considérerons dépendent uniquement de la température et de la pression. Il y aura donc lieu de déterminer dans chaque cas les températures et les pressions correspondantes pour lesquelles deux états sont en équilibre; ces différents points pourront se grouper sur une courbe que l'on appellera, suivant les cas, courbe des points de fusion, courbe des tensions de vapeur, courbe des tensions de transformation.

La connaissance de ces courbes permet de déterminer quelle sera la pression pour laquelle aura lieu l'équilibre à une température donnée, et inversement. Ces courbes, connues dans quelques cas particuliers, sont construites empiriquement après détermination expérimentale d'un certain nombre de points. De plus, les énoncés suivants permettent de les relier qualitativement à des grandeurs mesurables directement, la chaleur absorbée ou dégagée et la variation de volume résultant de la transformation.

Toute élévation de température produit une transformation, qui tend à abaisser la température, qui absorbe, par conséquent, de la chaleur, et inversement.

Toute augmentation de pression extérieure détermine un déplacement de l'état d'équilibre qui tend à abaisser la pression, qui produit, par suite, une diminution de volume, et inversement.

Ces lois résultent de l'étude expérimentale d'un grand nombre de cas d'équilibre.

×56. **Fusion.** — Le passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide étant étudié en Physique, nous ne ferons que montrer ici l'application des principes précédents à ce changement d'état.

La fusion absorbant toujours de la chaleur, il faudra, à une pression donnée, élever la température pour faire passer un corps de l'état solide à l'état liquide.

Quand la fusion correspond à une diminution de volume (glace), on facilite la fusion en augmentant la pression; la température de fusion s'abaisse alors quand la pression augmente. Quand la fusion correspond à une augmentation de volume (cas général), la température de fusion est d'autant plus élevée que la pression est plus forte.

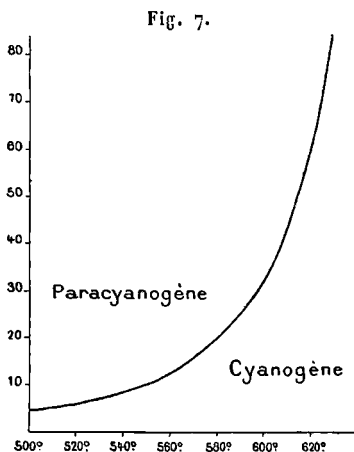
Les expériences de Thomson sur la glace et de Bunsen sur la paraffine donnent quelques points des courbes de fusion de ces deux corps.

57. **Vaporisation.** — Le passage d'un liquide à l'état gazeux correspond toujours à une absorption de chaleur et à une augmentation de volume. Il faut donc, à une pression donnée, élever la température pour transformer un liquide en vapeur et l'équilibre correspondra à une température d'autant plus élevée que la pression sera plus forte. Les courbes de tensions de vapeur (équilibre entre le liquide *pur* et sa vapeur), connues dans un grand nombre de cas, présentent toutes une forme parabolique.

58. **Transformation allotropique du cyanogène.** — Lorsque l'on prépare le cyanogène par décomposition du cyanure de mercure, on obtient à la fois le cyanogène gazeux et un corps solide appelé *paracyanogène*, qui possède la même composition centésimale que le cyanogène.

Ce paracyanogène, chauffé dans un tube scellé, à une température déterminée, laisse dégager du cyanogène jusqu'à ce que ce gaz ait acquis une certaine pression. A cette température, et sous cette pression (tension de transformation), le paracyanogène et le cyanogène sont en équilibre. Si l'on ajoute du cyanogène de façon à augmenter la pression, il se transforme en paracyanogène et l'on revient aux conditions d'équilibre; de même, lorsqu'un liquide est en équilibre avec sa vapeur, si l'on cherche à augmenter la pression de la vapeur, celle-ci se condense partiellement.

MM. Troost et Hautefeuille ont cherché à déterminer les valeurs de la pression pour laquelle le cyanogène est en équilibre avec le paracyanogène à différentes températures. Ils plaçaient le paracyanogène dans un tube chauffé communiquant avec un manomètre et mesuraient la pression limite obtenue. Cette pression augmente quand la température s'élève : à 502°, elle est égale à 54^{mm}; à 640°, elle est égale à 1310^{mm}. La courbe d'équilibre (*fig. 7*) a une forme parabolique analogue à celle des tensions de vapeur; elle partage le plan en deux régions : dans l'une, l'état stable est le paracyanogène, dans l'autre, c'est le cyanogène.

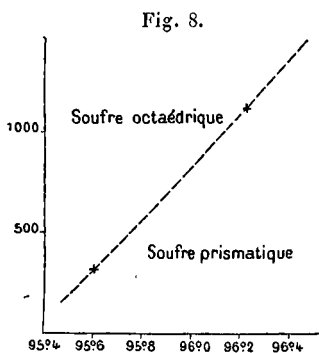


59. **Transformation allotropique du soufre.** — Le soufre peut exister sous deux formes cristallines, à l'état d'octaèdres orthorhombiques et à l'état de prismes clinorhombiques. La forme octaédrique est stable à la température ordinaire ; la forme prismatique est stable aux températures élevées. Les deux formes sont en équilibre, et l'on passe alors de l'une à l'autre d'une façon réversible à des températures que M. Reicher a cherché à déterminer pour quelques valeurs de la pression.

Le soufre octaédrique présente un volume moindre que le soufre prismatique ; si donc on maintient un peu au-dessus de la température de transformation un dilatomètre (1) contenant des fragments de soufre octaédrique, on verra se produire, à température constante, une augmentation de volume. En amenant ensuite le dilatomètre un peu au-dessous de la température de transformation, le soufre prismatique repassera à l'état d'octaèdres et il se produira une diminution de volume. Enfin, à la température de transformation, on n'observe aucune variation de volume. En enfermant à la partie supérieure du dilatomètre des quantités variables d'air, on peut opérer sous des pressions différentes et déterminer ainsi, sous chaque pression, quelle est la température de transformation.

M. Reicher a trouvé par ce procédé que, sous une pression de 4^{atm} ,

la transformation du soufre se produisait à $95^{\circ},6$; sous une pression de 15^{atm} , la température de transformation était de $96^{\circ},2$.



Si l'on suppose construite la courbe des températures de transformation (fig. 8), on voit que si l'on suit une parallèle à l'axe des ordonnées, c'est-à-dire si l'on maintient le corps à température constante, on passera du soufre prismatique au soufre octaédrique (ce qui correspond à une diminution de volume) par augmentation de pression, et inversement ; de même, on voit qu'à pression constante on passera du soufre octaédrique au soufre prismatique (ce qui correspond à une absorption de chaleur) par élévation de température et inversement.

(1) On appelle *dilatomètre* un thermomètre à tige employé pour mesurer la dilatation des solides.

TRANSFORMATIONS RÉVERSIBLES MODIFIANT LA MASSE DES CORPS CONSIDÉRÉS.
(DISSOCIATION. — ÉQUILIBRE CHIMIQUE.)

× 60. Les transformations dans lesquelles on considère différentes substances dont la masse varie peuvent se ramener à deux types. Le premier, appelé *dissociation*, correspond au cas où les deux états du système qui se transforment l'un dans l'autre sont un corps composé et ses constituants; le deuxième, appelé *équilibre chimique*, correspond au cas où un système composé d'un nombre quelconque de corps se transforme en un autre système de corps formés des mêmes éléments.

L'état de tels systèmes n'est pas défini complètement, en général, par la température et la pression seules; il faut, en outre, tenir compte de la quantité relative des différentes substances, que l'on exprime au moyen de leur condensation. On appelle *condensation* d'un corps la quantité de ce corps qui est contenue dans l'unité de volume du mélange. Dans tous les cas que nous considérerons, l'état d'un système sera complètement défini quand nous connaîtrons la température, la pression et la condensation de chacun des corps du système. Les variations de condensation que l'on peut produire en ajoutant ou retranchant un corps modifient l'état d'équilibre du système conformément à l'énoncé suivant, qu'il faut ajouter alors à ceux donnés plus haut (§§) relativement à l'influence de la température et de la pression.

Tout accroissement de condensation d'un corps du système produit une transformation qui fait disparaître une certaine quantité de ce corps, et inversement.

La condensation d'un corps déterminé est indépendante de sa quantité absolue; d'après ce que nous avons dit plus haut, elle est proportionnelle à sa densité, c'est-à-dire qu'elle ne dépend que de la température et de la pression, tant que le corps reste isolé. La condensation ne devient une variable indépendante que lorsque le corps forme avec un autre un mélange homogène où, sous un même volume, il peut alors exister en proportions variables, dans des conditions données de température et de pression.

Ainsi, la condensation d'un gaz, à une température donnée, sera proportionnelle à la pression extérieure; mais, si l'on considère un mélange de deux gaz, on peut obtenir, à la même température et à la

même pression, une infinité de mélanges différents. Chacun de ces mélanges sera complètement défini si l'on connaît la température, la pression et la condensation de chacun des gaz.

De même, pour un solide dissous dans un liquide, on peut obtenir, dans des conditions déterminées de température et de pression, des systèmes contenant sous le même volume des proportions variables de solide. Ces mélanges seront complètement définis quand on connaîtra la condensation du solide (concentration de la solution).

Pour étudier l'influence des variations de pression, de température, etc., dans ces différentes transformations, nous distinguerons trois cas :

1° *Systèmes totalement hétérogènes*; l'état physique des différents corps en présence les maintient complètement séparés.

2° *Systèmes partiellement hétérogènes*; deux au moins des corps sont sous le même état physique et peuvent se mélanger intimement.

3° *Systèmes homogènes*; tous les corps en présence sont sous le même état physique et le mélange est, à chaque instant, rigoureusement homogène.

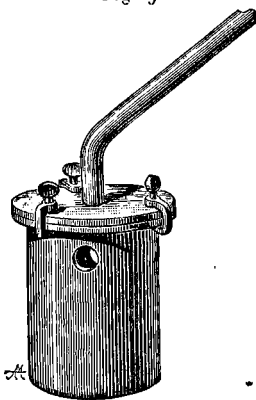
× **61. Systèmes totalement hétérogènes.** — Si les substances qui forment un système en équilibre sont sous des états tels, qu'elles restent toutes séparées sans pouvoir former deux à deux un mélange homogène, la condensation de chacune d'elles pourra être exprimée en fonction de la température et de la pression. On voit que dans ce cas l'état du système ne dépendra que de la température et de la pression; on aura donc des lois identiques à celles qui ont été indiquées pour les changements d'état (55). A chaque température il y aura une pression pour laquelle les deux systèmes seront en équilibre; on pourra représenter graphiquement ces points d'équilibre et obtenir une courbe dite des *tensions de dissociation*, comparable à la courbe des tensions de vapeur.

× **62. Dissociation du carbonate de calcium.** — Le carbonate de calcium, dans certaines conditions de température et de pression, se décompose en chaux et anhydride carbonique; inversement l'anhydride carbonique peut se combiner directement à la chaux pour former du carbonate de calcium. Les deux solides, chaux et carbonate de calcium, étant simplement juxtaposés sans former un mé-

lange homogène, la condensation de chacun des corps dépend seulement de la température et de la pression; nous sommes donc dans un de ces cas qui sont comparables aux changements d'état. A chaque température il y aura une pression pour laquelle le carbonate de calcium sera en équilibre avec le système chaux + anhydride carbonique et dans ces conditions la réaction sera réversible. La pression de l'anhydride carbonique, qui détermine l'état d'équilibre, est appelée *tension de dissociation* du carbonate de calcium à la température de l'expérience.

La dissociation du carbonate de calcium a été étudiée expérimentalement par M. Debray. Il plaçait un morceau de spath d'Islande (carbonate de calcium cristallisé) dans un tube en porcelaine que l'on pouvait maintenir à température constante au moyen d'étuves (*fig. 9*) chauffées par la vapeur de mercure, de soufre, de cadmium ou de zinc. Les vapeurs se condensaient dans le tube incliné et retombaient dans le récipient. Les deux extrémités du tube communiquaient l'une avec un baromètre à siphon, l'autre avec une machine pneumatique à mercure permettant, soit d'enlever le gaz contenu dans l'appareil, soit d'en ajouter de nouvelles quantités.

Fig. 9.



L'appareil étant vide d'air, le tube peut être chauffé dans la vapeur de mercure ou de soufre sans que l'on observe de transformation. Donc, pour les températures inférieures à 450° environ, et sous une pression très faible, l'état stable du système est le carbonate de calcium. Quand on chauffe dans la vapeur de cadmium, on constate un dégagement d'anhydride carbonique jusqu'à ce que la pression soit devenue égale à 85^{mm} . A ce moment, les deux états du système, carbonate de calcium, d'une part, chaux + anhydride carbonique, d'autre part, sont en équilibre et le passage de l'un à l'autre de ces états s'effectue d'une façon réversible. Si, en effet, on enlève, avec la machine pneumatique, une certaine quantité de gaz, une nouvelle portion de carbonate de calcium se décompose, jusqu'à ce que la pression redevienne égale à 85^{mm} . Si, au contraire, on ajoute du gaz de façon à augmenter la pression, la chaux se combine lentement à l'anhydride carbonique et, au bout de quelque temps, la pression est de nouveau égale à 85^{mm} .

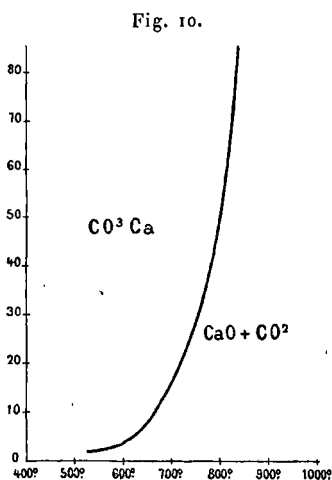
Dans la vapeur de zinc, qui donne une température plus élevée, les mêmes phénomènes se reproduisent, mais la pression limite est égale à 520^{mm} .

Les expériences de Debray ne permettent pas de construire la courbe des tensions de dissociation. M. Le Chatelier a déterminé à différentes températures (1) la tension de l'anhydride carbonique qui limite la décomposition du carbonate de calcium. Il a obtenu les nombres suivants :

Températures.	Tensions de dissociation.
$^{\circ}$	$^{\text{mm}}$
547.....	27
610.....	46
625.....	56
740.....	255
745.....	289
810.....	678
865.....	1333

La tension de dissociation augmente donc quand la température s'élève. La décomposition du carbonate de calcium absorbe de la chaleur; une élévation de température produit une décomposition plus profonde (55).

Ces nombres permettent de construire la courbe des tensions de dissociation du carbonate de calcium (fig. 10). Pour toutes les conditions de température et de pression correspondant à des points situés au-dessous de la courbe, l'état stable sera le système chaux + anhydride carbonique; du carbonate de calcium placé dans ces conditions se décomposera complètement. Inversement, pour toutes les conditions de température et de pression correspondant à des points situés au-dessus de la courbe, l'état stable est le carbonate de calcium; si, dans ces conditions, on met en présence de la chaux et de l'anhydride carbonique, ils se combinent pour former du carbonate de calcium. Enfin, si l'on réalise des conditions



(1) Les températures étaient déterminées au moyen du pyromètre thermo-électrique de M. Le Chatelier.

de température et de pression correspondant à un point de la courbe, les deux états du système pourront coexister au contact en proportions quelconques.

D'après ce qui précède, on voit dans quelles conditions on devra se placer pour obtenir la transformation complète d'une certaine quantité de chaux en carbonate ou, inversement, la décomposition complète du carbonate de calcium. Si l'espace dans lequel se répand l'anhydride carbonique est trop grand pour que le gaz puisse y atteindre la tension de dissociation, qui correspond à la température à laquelle est chauffé le carbonate, ce corps se décomposera complètement. Si, au contraire, de la chaux est mise en présence d'une quantité d'anhydride carbonique trop considérable pour que, toute la chaux étant transformée en carbonate, la pression ait été abaissée jusqu'à la tension de dissociation correspondant à la température de l'expérience, la combinaison s'effectuera complètement.

En particulier, un courant d'anhydride carbonique, à la pression atmosphérique, transformera complètement la chaux en carbonate, à toute température pour laquelle la tension de dissociation du carbonate de calcium est inférieure à la pression atmosphérique, c'est-à-dire à toute température inférieure à 820° environ. Au contraire, dans les mêmes conditions, il ne se formera pas trace de carbonate de calcium, et, s'il en existe d'abord, il se décomposera si la température est telle que la tension de dissociation soit supérieure à la pression atmosphérique.

† 63. *Dissociation des chlorures ammoniacaux.* — Un grand nombre de chlorures métalliques possèdent la propriété d'absorber, à froid, le gaz ammoniac pour donner des composés solides qui, sous l'influence de la chaleur, laissent dégager l'ammoniac qu'ils contiennent. La réaction est réversible; à une même température, on peut obtenir soit la décomposition du composé formé à une température inférieure, soit l'absorption du gaz ammoniac par le chlorure métallique. Les corps en présence sont le chlorure métallique (solide), le composé (solide), l'ammoniac (gaz); on a un système hétérogène.

Les expériences de M. Isambert, effectuées sur les chlorures de calcium, d'argent, de zinc, de magnésium, ont montré que l'équilibre est limité, à chaque température, par une tension fixe du gaz ammoniac libre. Le chlorure ammoniacal était placé dans un tube mis en communication avec une machine pneumatique à mercure; on faisait

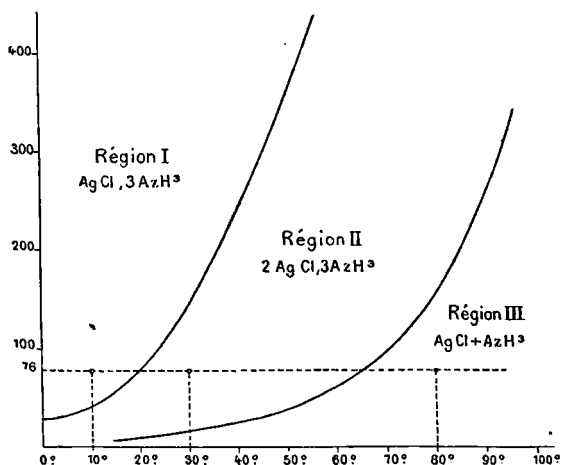
le vide, puis on portait le tube à une température déterminée, et on laissait l'équilibre s'établir; quand la tension du gaz était invariable, on déterminait sa valeur. En opérant comme pour le carbonate de calcium, on constatait que, si l'on éliminait du gaz ou si l'on en introduisait à nouveau, la pression reprenait la même valeur à la même température, lorsque l'équilibre était rétabli.

Considérons en particulier le chlorure d'argent. Ce corps, maintenu dans un courant de gaz ammoniac, donne, à 10° , le composé $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ et, à 30° , le composé $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$. Pour chaque température, les tensions de dissociation de ces deux corps sont différentes. Voici quelques nombres trouvés :

Températures.	Tensions de dissociation.	
	$\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$.	$2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$.
0.....	293 ^{mm}	» ^{mm}
20.....	800	93
31.....	1529	125
57.....	4880 (AzH^3 liq.)	488
69.....	»	786
103.....	»	4880 (AzH^3 liq.)

Les courbes des tensions de dissociation des chlorures d'argent ammoniacaux (*fig. 11*) partagent le plan en trois régions. Si le

Fig. 11.



point qui représente les conditions de température et de pression dans lesquelles on se place est situé dans la région I, le corps qui

tendra à se former quand on mettra en contact du chlorure d'argent et du gaz ammoniac sera le chlorure $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$. Si le point représentatif est dans la région II, il se formera le composé $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$. Enfin si le point est dans la région III, le chlorure d'argent et l'ammoniac resteront au contact sans se combiner. On conçoit ainsi comment à la pression atmosphérique, c'est-à-dire dans un tube traversé par un courant de gaz ammoniac, on obtiendra, à 10° , le composé $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$, à 30° , le composé $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$, et pour-quoi, à 80° , on n'obtiendra pas de combinaison.

* 64. *Efflorescence des sels.* — Les sels métalliques cristallisent fréquemment à l'état de combinaison avec un certain nombre de molécules d'eau. Sous l'influence de la chaleur, cette eau peut se séparer et laisser soit le sel anhydre, soit un hydrate moins riche en eau : c'est là un phénomène réversible. De plus, les corps en présence sont l'hydrate salin, (solide), le sel anhydre (solide), la vapeur d'eau (gaz) : on a donc un système hétérogène.

M. Debray a montré par l'étude d'un certain nombre de sels et, en particulier, du phosphate de sodium, que la décomposition de l'hydrate était limitée, à chaque température, par une tension fixe de la vapeur d'eau.

Si, à la température ordinaire, la tension de dissociation d'un hydrate est supérieure à la tension de la vapeur contenue dans l'air, le sel abandonné à l'air libre perdra peu à peu son eau; on dira qu'il *s'effleurit*.

Si, au contraire, la tension de dissociation est inférieure à la tension de la vapeur dans l'atmosphère, le sel anhydre, placé à l'air libre, absorbera de la vapeur d'eau, jusqu'à ce qu'il soit complètement transformé en hydrate.

Enfin, si la tension de la vapeur contenue dans l'atmosphère est supérieure à la tension de vapeur de la solution saturée du sel, ce dernier absorbera de la vapeur d'eau, dans laquelle il se dissoudra, jusqu'à ce que la tension de la solution soit égale à la tension de la vapeur atmosphérique. C'est là ce qui constitue le phénomène de la *déliquescence*, qu'on observe pour quelques corps, tels que le chlorure de calcium, le carbonate de potassium, etc.

Le phosphate de sodium peut donner deux hydrates cristallisés répondant aux formules $\text{PO}^1\text{Na}^2\text{H} + 12\text{H}^2\text{O}$ et $\text{PO}^1\text{Na}^2\text{H} + 7\text{H}^2\text{O}$; chacun de ces hydrates possède à chaque température des tensions de dissociation différentes, celles du second étant toujours plus faibles

que celles du premier. Si, partant du phosphate à $12\text{H}^2\text{O}$, on élève graduellement la température et que l'on construise la courbe qui représente la variation de la tension en fonction de la température, on obtient, pour une certaine température, une variation brusque de l'ordonnée qui indique une discontinuité de la fonction. Cette variation brusque de la pression ne peut s'expliquer qu'en admettant que le système dissocié n'est pas le même de part et d'autre de cette température. A cette température, en effet, le corps solide restant présente la composition de l'hydrate à $7\text{H}^2\text{O}$. Au-dessous de cette température, c'est l'hydrate à $12\text{H}^2\text{O}$ qui se dissocie en eau et en hydrate à $7\text{H}^2\text{O}$; au-dessus, c'est l'hydrate à $7\text{H}^2\text{O}$ qui se dissocie en eau et sel anhydre. L'étude des tensions de dissociation permet donc de déterminer les différentes combinaisons que peut former un sel avec l'eau; cette méthode a été appliquée à un grand nombre de cas par M. Lesœur.

× 65. Nous avons indiqué (55, 60), à propos des quelques exemples cités plus haut, des énoncés généraux qui donnent des indications qualitatives sur le sens dans lequel se produira une réaction chimique réversible. Ce sont les énoncés relatifs à l'influence de la température, de la pression et de la condensation sur le déplacement de l'équilibre. L'étude des équilibres chimiques a déjà fourni des résultats plus précis, susceptibles d'une expression mathématique et donnant des indications quantitatives. Nous ne ferons qu'indiquer ici la plus simple de ces relations numériques.

Les transformations des systèmes hétérogènes obéissent à la formule

$$\frac{L}{T} dT + A(V - V')dP = 0,$$

L étant la chaleur de réaction à température et pression constantes; T la température absolue ($273 + t$); A l'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur, soit $\frac{1}{42500}$ si l'on prend comme unités la petite calorie, le gramme et le centimètre; P la pression; $V - V'$ le changement de volume produit dans la transformation qui met en jeu la quantité de chaleur L (1).

Dans le cas de la vaporisation d'un liquide par exemple, si l'on a déterminé directement la valeur de L et la valeur de $V - V'$ (différence entre le volume d'une même quantité de corps à l'état liquide et à l'état gazeux), on pourra

(1) Cette formule a été établie par Clapeyron dans le cas de la vaporisation des liquides et une excellente vérification expérimentale en a été faite par M. Pérot. James Thomson a montré qu'elle s'appliquait au phénomène de fusion; MM. Peslin et Moutier l'ont appliquée à la dissociation du carbonate de calcium; MM. Mallard et Le Chatelier à la transformation allotropique de l'iodure d'argent, qui est tout à fait comparable à la transformation du soufre.

calculer pour chaque température la valeur de $\frac{dP}{dT}$, c'est-à-dire la variation de tension qui correspond à une variation de température déterminée; de même pour la dissociation du carbonate de calcium, et une transformation hétérogène quelconque.

Considérons, en particulier, le passage de l'eau de l'état solide à l'état liquide. On a alors, sous la pression atmosphérique,

$$\begin{aligned} L &= 80^{\text{cal}}, \\ T &= 273^{\circ}, \\ V - V' &= 0,09, \end{aligned}$$

le rapport des volumes de la glace et de l'eau étant $\frac{1,09}{1}$.

Si l'on fait varier la pression de dP , la température pour laquelle a lieu l'équilibre varie de dT déterminé par l'équation précédente. On voit immédiatement que si dP est positif (augmentation de pression) dT est négatif (abaissement de la température de fusion). Si l'on suppose que la pression varie d'une atmosphère ($dP = 1033^{\text{gr}}$ par centimètre carré), on trouve :

$$dT = - \frac{273 \times 0,09 \times 1033}{80 \times 42500} = - 0^{\circ},007.$$

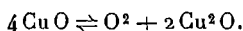
La température de fusion de la glace s'abaisse donc de $0^{\circ},007$ environ pour une augmentation de pression d'une atmosphère.

× 66. **Systèmes partiellement hétérogènes.** — Considérons maintenant des systèmes dans lesquels deux ou plusieurs des corps forment un mélange homogène, les autres corps étant sous des états physiques différents. Un tel système pourra être formé par une dissolution au contact d'un excès du solide dissous, un mélange de gaz et de vapeur au contact d'un liquide, etc. Dans ce cas, l'état du système dépendra de plus de deux variables indépendantes; il sera complètement défini quand on connaîtra la température, la pression et la condensation de chacun des corps qui forment le mélange homogène.

Les états d'équilibre ne pourront pas, en général, être représentés graphiquement par rapport à deux axes de coordonnées; ce mode de représentation ne sera possible que dans certains cas particuliers. Par exemple, on pourra représenter graphiquement les températures et pressions d'équilibre pour un système de condensation invariable, et pour un tel système seulement; de même pour une pression déterminée, et si le mélange homogène est formé par deux corps seulement, on pourra représenter graphiquement les condensations relatives des deux corps correspondant à l'état d'équilibre à différentes températures; nous allons rencontrer des exemples de ces

différents cas. Quant aux résultats que représentent ces courbes, ils peuvent être rattachés à des grandeurs physiques directement mesurables au moyen des trois énoncés (55, 60) donnés plus haut et qui indiquent l'influence de la pression, de la température et de la condensation sur le déplacement de l'état d'équilibre du système.

λ 67. *Dissociation de l'oxyde de cuivre.* — L'oxyde cuivrique se dédouble, sous l'influence de la chaleur, en oxygène et oxyde cuivreux



La réaction inverse est possible.

Ce cas, étudié par MM. Debray et Joannis, est particulièrement intéressant, car il montre le passage du système totalement hétérogène au système partiellement hétérogène. Lorsque l'on chauffe l'oxyde cuivrique à une température inférieure à 1000°, la décomposition indiquée se produit. Si l'on opère en vase clos de façon à maintenir, au contact de l'oxyde, l'oxygène provenant de la réaction, celle-ci se limite au bout d'un certain temps. Il s'établit un équilibre entre les deux états du système, oxyde cuivrique d'une part, oxygène et oxyde cuivreux d'autre part. Les deux oxydes de cuivre étant solides et simplement juxtaposés ne forment pas un mélange homogène; nous avons donc un système totalement hétérogène et l'état d'équilibre dépend seulement de la température et de la pression. On observe en effet que, à chaque température, la décomposition cesse dès que l'oxygène a atteint une certaine pression et que tout se passe comme dans la décomposition du carbonate de calcium (62).

Mais, à une température un peu supérieure à 1000°, l'oxyde cuivrique fond et dissout l'oxyde cuivreux. Les corps entre lesquels s'établit l'équilibre sont alors l'oxygène et le mélange homogène d'oxyde cuivreux et d'oxyde cuivrique. L'état du système n'est plus défini par la température et la pression seules; il faut encore tenir compte de la condensation de l'oxyde cuivreux et de l'oxyde cuivrique. L'état d'équilibre ne sera plus caractérisé à une température déterminée par une pression de l'oxygène dont la valeur sera toujours la même; il y aura autant de pressions limites différentes que de compositions différentes du mélange d'oxyde cuivreux et d'oxyde cuivrique; *il n'existe plus, pour une température donnée, de tension fixe de dissociation.*

Ainsi, supposons que l'on chauffe à 1200° de l'oxyde cuivrique dans un appareil identique à celui que nous avons décrit pour le carbonate de calcium; au bout d'un certain temps, l'équilibre s'établit: l'oxygène a atteint une certaine pression P , le mélange d'oxydes, qui est liquide dans les conditions de l'expérience, contient un poids p pour 100 d'oxyde cuivreux. Si l'on enlève alors de l'oxygène au moyen de la pompe à mercure, une nouvelle portion d'oxyde cuivrique se décompose et, lorsque l'équilibre est rétabli, la pression de l'oxygène est $P_1 < P$, la proportion centésimale d'oxyde cuivreux étant $p_1 > p$; ainsi la tension du gaz dégagé n'est pas fixe à la température de 1200° .

Nous retrouvons d'ailleurs ici l'application des trois énoncés relatifs à la pression, la température et la condensation.

La décomposition de l'oxyde cuivrique absorbe de la chaleur; une élévation de température produit une décomposition qui absorbe de la chaleur: si l'on chauffe graduellement de l'oxyde cuivrique dans un espace clos, la proportion d'oxyde décomposé sera d'autant plus grande que la température sera plus élevée.

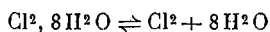
Une augmentation de pression produit une transformation qui correspond à une diminution de volume. Donc, à une même température, plus la pression sera forte, plus la proportion d'oxyde de cuivre décomposé sera faible.

Enfin, une diminution de condensation d'un corps produit une réaction qui tend à augmenter cette condensation. Si l'on enlève de l'oxygène, il se produit une nouvelle décomposition de l'oxyde cuivrique, ce qui diminue la condensation de ce corps; l'état d'équilibre correspondra donc à une décomposition moins avancée de l'oxyde cuivrique; plus la proportion d'oxyde cuivrique sera faible dans le mélange, plus la pression de l'oxygène sera petite à une même température.

Dans le cas particulier de l'oxyde cuivrique, l'état du système est complètement défini par trois variables: pression, température et condensation relative des oxydes cuivreux et cuivrique. En portant les valeurs de ces trois variables sur trois axes de coordonnées, on pourra représenter par une surface l'ensemble des états d'équilibre du système. D'un côté de cette surface, l'état stable sera l'oxyde cuivrique; de l'autre côté, l'état stable sera le système oxyde cuivreux + oxygène; enfin, dans les conditions correspondant à un point de cette surface les deux états seront en équilibre; ils pourront coexister au contact en proportions quelconques et le

passage de l'un à l'autre état s'effectuera d'une façon réversible. Dans les cas où il y a plus de deux corps formant un mélange homogène, les états d'équilibre ne peuvent plus être représentés géométriquement.

68. *Dissociation de l'hydrate de chlore.* — Le chlore, mis en présence d'eau suffisamment refroidie, donne un hydrate solide répondant à la formule $\text{Cl}^2 + 8\text{H}^2\text{O}$; à la température même de sa formation, ce corps se décompose en chlore et eau. M. Isambert, en étudiant cette décomposition, a trouvé qu'elle était limitée, à chaque température, par une tension fixe du chlore dégagé. Des cristaux d'hydrate de chlore étaient enfermés dans un tube mis en communication avec un manomètre, dont le mercure était recouvert d'une légère couche d'acide sulfurique, pour éviter l'attaque du métal par le chlore. M. Isambert a trouvé ainsi que l'on pouvait faire varier les proportions d'eau et d'hydrate de chlore non décomposé, sans que la tension du chlore correspondant à l'équilibre



changeât, à une température déterminée. Il semble donc qu'on retrouve ici la loi obtenue pour les systèmes hétérogènes; mais ce n'est là qu'une apparence qui tient à ce que, dans les conditions de l'expérience, la condensation de l'eau et celle du chlore sont invariables. Les corps en présence sont, en effet: l'hydrate solide, l'eau saturée de chlore, le chlore saturé de vapeur d'eau. Sous chacun de ces trois états, la condensation de l'eau et du chlore est constante à une température donnée et l'état d'équilibre ne dépend plus que de la température et de la pression. Mais, si l'on parvient à faire varier cette condensation, la tension du chlore libre éprouvera une variation corrélative. M. Le Chatelier a obtenu ce résultat en faisant dissoudre dans l'eau un corps n'agissant pas sur le chlore, mais dont la présence suffit à diminuer la solubilité du chlore dans l'eau et la tension de la vapeur d'eau. La tension du chlore dégagé, qui est de 247^{mm} à 0° en présence de l'eau pure, devient égale à 375^{mm} si l'on opère en présence d'une solution de chlorure de sodium à 10 pour 100, à 340^{mm} , en présence d'une solution d'acide chlorhydrique à 3,6 pour 100.

69. *Dissolution des solides dans les liquides.* — Il arrive souvent qu'un corps solide, du sucre par exemple, mis au contact d'un

liquide tel que l'eau, disparaît peu à peu et se répand uniformément dans le liquide en formant avec lui un mélange homogène. On dit que le corps se *dissout* et le mélange liquide homogène, qui peut abandonner le corps solide en s'évaporant, est une *solution*.

La quantité de solide dissous ne peut dépasser une certaine limite à une température donnée; lorsque cette limite est atteinte on dit que la solution est *saturée*. La solution saturée et le solide dissous peuvent coexister au contact en proportions quelconques; ils sont en équilibre l'un par rapport à l'autre.

Quand on étudie la dissolution des solides dans les liquides, on opère toujours à la pression atmosphérique et les variations de cette pression peuvent être regardées comme rigoureusement nulles. L'état du système est alors défini par deux grandeurs seulement, la température et la condensation relative des corps solide et liquide dans le mélange homogène. On exprime généralement cette condensation par la proportion centésimale de solide dans ce mélange; c'est ce que l'on appelle la *concentration* de la solution.

Pour déterminer cette concentration, on met le dissolvant en contact avec un excès de solide et l'on maintient le tout à température constante. De temps en temps, on sépare une partie de la solution et l'on y dose le solide dissous; on s'arrête, lorsque deux essais successifs donnent le même résultat.

Si l'on connaît les valeurs de la concentration qui correspondent à la solution saturée à chaque température, c'est-à-dire les concentrations des mélanges qui, à chaque température, sont en équilibre avec le solide, on pourra déterminer quel sera l'état que prendra, à une température donnée, un système formé par une proportion connue de solide et de liquide. La recherche de ces concentrations limites constitue l'étude de la *solubilité* du corps. On peut en représenter le résultat graphiquement en portant, en abscisses, les températures, en ordonnées, les concentrations; on obtient ainsi la *courbe de solubilité* du solide dans le liquide (1).

Les courbes de solubilité ont des formes très variées; on a une indication qualitative sur la forme de ces courbes en se reportant à

(1) Les courbes de solubilité peuvent être construites en employant différentes valeurs pour la concentration. On a appelé successivement *concentration* le poids de corps dissous dans 100^{gr} de liquide ou le poids de corps contenu dans 100^{gr} de solution. La définition qui tend à être adoptée définitivement aujourd'hui est la concentration moléculaire ou nombre de molécules du corps contenu dans 100 molécules de liquide.

l'énoncé relatif à l'influence de la température sur le déplacement de l'équilibre : une élévation de température produit une transformation qui absorbe de la chaleur. Si le passage du corps de l'état solide à l'état dissous absorbe de la chaleur, la proportion dissoute augmentera par une élévation de température; la solubilité croît avec la température (dissolution dans l'eau du chlorure de potassium, du sulfate de cuivre, etc.). Si, au contraire, le passage de l'état solide à l'état dissous dégage de la chaleur, une élévation de température provoquera la séparation d'une certaine quantité du solide dissous; la solubilité diminue quand la température s'élève (dissolution de l'hydrate de chaux dans l'eau). Enfin, si le passage de l'état solide à l'état dissous s'effectue sans changement thermique appréciable, la solubilité sera sensiblement constante aux différentes températures (dissolution du chlorure de sodium dans l'eau).

La chaleur absorbée ou dégagee par la transformation variant avec la température, il peut arriver qu'elle change de signe à une certaine température; la solubilité doit alors présenter un maximum ou un minimum. C'est ce que l'on observe très nettement pour le sulfate de calcium dont la solubilité croît de 0° à 35° et décroît au delà, la chaleur de dissolution s'annulant à la température de 35°.

Il faut bien remarquer que les quantités de chaleur considérées ici correspondent à l'effet thermique produit dans les conditions où il y a équilibre, c'est-à-dire par la dissolution du solide dans une solution presque saturée et non par la dissolution d'une petite quantité de sel dans une grande quantité d'eau qui donne des résultats très différents. Par exemple, si l'on fait dissoudre du chlorure de cuivre dans un excès d'eau, on observe un dégagement de chaleur; mais le passage de l'état solide à l'état dissous au contact d'une solution presque saturée correspond au contraire à une absorption de chaleur; c'est ce dernier effet thermique que l'on doit considérer; et, en effet, la solubilité du chlorure de cuivre augmente quand la température s'élève.

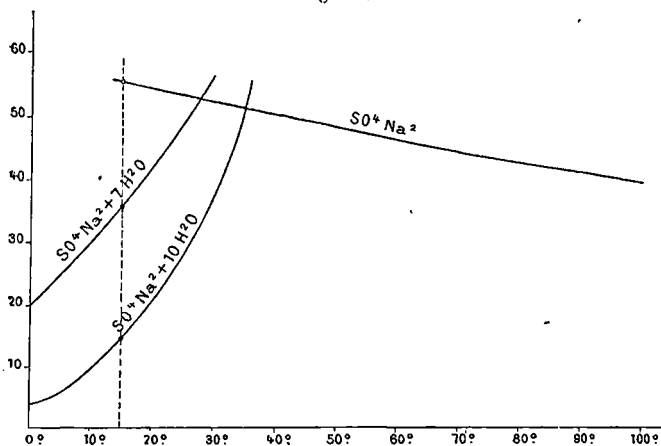
Le cas que l'on a le plus souvent à considérer, au moins en Chimie minérale, est la dissolution dans l'eau des sels métalliques; ce cas est particulièrement complexe par suite de ce fait, que la plupart des sels donnent différents hydrates cristallisés. On aura alors un équilibre différent, suivant que le corps solide en contact avec la solution sera l'un ou l'autre de ces hydrates; chacun d'eux aura une solubilité particulière qu'il faudra déterminer directement. Beaucoup d'anomalies apparentes proviennent de ce que l'on n'avait pas tenu compte

de cette condition. D'ailleurs, dans tous les phénomènes d'équilibre, il faut avoir grand soin de spécifier nettement l'état sous lequel sont pris les différents corps en présence.

Par exemple, le sulfate de sodium peut donner des cristaux de sulfate anhydre SO^4Na^2 et aussi de deux hydrates répondant l'un à la formule $\text{SO}^4\text{Na}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$, et l'autre à la formule $\text{SO}^4\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$; ces différents corps mis au contact de l'eau se dissolvent jusqu'à ce que l'on ait atteint une certaine concentration (exprimée en sulfate anhydre) qui, à chaque température, présente des valeurs différentes pour chacun d'eux. Il y a donc trois courbes de solubilité distinctes que l'on doit déterminer directement et qui représentent les états d'équilibre du système eau + sulfate de sodium avec les trois corps solides SO^4Na^2 , $\text{SO}^4\text{Na}^2 + 7\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$.

Cette détermination a été faite par Lœwel; il prenait une certaine quantité de sulfate de sodium anhydre, le mettait en contact avec de l'eau, maintenait la température constante pendant un certain temps et déterminait la composition de la solution; en recommençant à différentes températures, il obtenait un certain nombre de points déterminant la courbe de solubilité du sulfate de sodium anhydre (*fig. 12*).

Fig. 12.



Les mêmes expériences, effectuées avec les autres hydrates, donnaient des courbes différentes; l'ensemble des trois courbes déterminées par Lœwel est représenté par la figure (1).

(1) Lœwel définissait la concentration par le poids de sulfate anhydre dissous dans 100^{gr} d'eau.

On voit, en examinant cette figure, que, à la température de 15°, par exemple, une solution contenant 30 pour 100 de sulfate anhydre a une concentration inférieure à celle qui correspond à l'équilibre avec le sulfate anhydre; si donc on met, au contact de cette solution, des cristaux de sulfate anhydre, ils se dissoudront. Mais, dans les mêmes conditions, la solution a une concentration supérieure à celle qui correspond à l'équilibre avec l'hydrate $\text{SO}^4\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$; si donc on met au contact du même liquide un peu de ce corps, il se déposera des cristaux de l'hydrate $\text{SO}^4\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$ jusqu'à ce que la composition soit devenue celle qui correspond à l'équilibre. La solution saturée de sulfate anhydre est donc *sursaturée* par rapport à l'hydrate à $10\text{H}^2\text{O}$.

M. Le Chatelier a établi, pour représenter la variation de solubilité des corps avec la température, la formule suivante qui n'est qu'approximative :

$$i \frac{dC}{C} + k \frac{L}{T^2} dT = 0,$$

i étant un coefficient numérique égal à 1, sauf pour le cas de la dissolution des sels dans l'eau; C la concentration; L la chaleur de dissolution dans une solution presque saturée; T la température absolue; k un coefficient numérique. On voit sur cette formule que, si l'on a

$$L > 0, \quad \text{on aura} \quad \frac{dC}{dT} < 0,$$

de même, si

$$L < 0, \quad \dots \quad \frac{dC}{dT} > 0,$$

$$L = 0, \quad \dots \quad \frac{dC}{dT} = 0,$$

c'est-à-dire que, suivant que la chaleur de dissolution est positive, négative ou nulle, la solubilité décroît, croît ou reste invariable quand la température s'élève. Ainsi, quand la dissolution d'un corps est accompagnée d'une absorption de chaleur, sa solubilité augmente avec la température; c'est là un résultat que nous avons déjà indiqué. Cette formule montre de plus qu'à toute variation brusque de L , résultant d'un changement d'hydratation ou encore d'un changement dimorphique, correspond un changement brusque de la courbe de solubilité.

674 70. *Dissolution des gaz dans les liquides.* — Un gaz, mis au contact d'un liquide dans un espace clos, se mélange partiellement au liquide de façon à former un système homogène. On a alors en présence deux systèmes homogènes en équilibre, l'un liquide, l'autre gazeux; on dit que le gaz s'est dissous dans le liquide et la composition de la solution qui correspond à l'équilibre détermine la solubilité du gaz dans le liquide, dans les conditions de l'expérience. Cette

composition dépend de la température, de la pression et de la condensation relative des deux corps, soit dans le système liquide, soit dans le système gazeux (gaz et vapeur); on a donc là un équilibre assez complexe.

Nous ne considérerons qu'un cas particulier, celui des gaz très peu solubles dans l'eau, tels que l'azote, l'oxygène, l'hydrogène, etc. Dans ce cas, la tension de la vapeur d'eau reste sensiblement constante et n'intervient pas dans le phénomène (1). A une température donnée, l'état d'équilibre est défini quand on connaît la pression du gaz et la proportion de gaz contenue dans le mélange liquide, c'est-à-dire la concentration de la solution.

Toute augmentation de pression (et par suite de condensation) du gaz produit une transformation qui tend à diminuer la condensation de ce gaz, c'est-à-dire qu'une nouvelle quantité de gaz se dissout; la solubilité du gaz augmente donc avec la pression. L'expérience montre d'ailleurs qu'elle diminue quand la température s'élève.

On appelle *coefficient de solubilité* d'un gaz le rapport $\frac{u}{v}$ du volume u de gaz dissous au volume v de liquide dissolvant, le volume u étant mesuré à la pression du gaz qui reste finalement en présence de la solution saturée.

Pour mesurer le coefficient de solubilité d'un gaz, on en introduit une certaine quantité dans une éprouvette graduée, renversée sur la cuve à mercure, et l'on mesure le volume V et la pression H de ce gaz. On introduit ensuite un volume v du liquide sur lequel on veut opérer, puis, quand l'absorption du gaz est terminée, on mesure de nouveau le volume V_1 et la pression H_1 du gaz restant. Pendant toute la durée de l'opération, on a maintenu la température constante.

Si l'on désigne par S le coefficient de solubilité, on aura

$$S = \frac{VH - V_1H_1}{vH_1}.$$

Voici les coefficients de solubilité de quelques gaz dans l'eau pour les températures de 0° et de 20° :

(1) Dans les autres cas, la tension de la vapeur d'eau deviendrait de plus en plus faible à mesure que la quantité de gaz dissous augmenterait; d'une manière générale, on diminue toujours la tension de vapeur d'un liquide en y faisant dissoudre un corps quelconque.

	0°.	20°.
Hydrogène.....	0,0193	0,0193
Azote.....	0,0203	0,0140
Oxyde de carbone.....	0,0329	0,0231
Oxygène.....	0,0411	0,0283
Formène.....	0,0545	0,0350
Éthylène.....	0,2563	0,1488
Protoxyde d'azote.....	1,3052	0,6700
Anhydride carbonique.....	1,7967	0,9014
Acide sulfhydrique.....	4,3706	2,9053
Anhydride sulfureux.....	79,7840	39,3740
Acide chlorhydrique.....	499,6900	436,7000
Ammoniac.....	1049,6000	654,0000

Si l'on considère des gaz très peu solubles et des pressions ne dépassant pas quelques atmosphères, le coefficient de solubilité, pour une température donnée, est sensiblement indépendant de la pression. Cette loi, dite *loi de Henry*, n'est qu'approchée comme la loi de Mariotte; elle s'applique à peu près aux mêmes gaz et dans les mêmes conditions (1).

× 71. **Systèmes homogènes.** — Quand tous les corps qui prennent part à une transformation forment un système homogène, les variations de l'état d'équilibre sont encore déterminées par la température, la pression et la condensation relative des différents éléments. Ce cas est particulièrement délicat à étudier expérimentalement, parce que les variations de l'état d'équilibre ne se traduisent pas par la séparation d'un corps en proportion plus ou moins grande et il faut alors avoir recours à des méthodes tout à fait spéciales pour chaque cas particulier. Aussi n'y a-t-il qu'un très petit nombre de cas qui aient fait l'objet de recherches numériques.

× 72. *Dissociation de l'acide iodhydrique.* — L'acide iodhydrique (gaz), chauffé à une température suffisamment élevée, se dédouble en hydrogène et vapeur d'iode. Si l'on opère dans un espace clos en maintenant en présence les produits de la réaction, la décomposition s'arrête au bout d'un certain temps; à ce moment-là, il y a équilibre entre l'acide iodhydrique, d'une part, et le système hydrogène + va-

(1) Quand deux gaz sont mis simultanément en présence d'un liquide, chacun d'eux se dissout comme s'il était seul et occupait le volume total du mélange gazeux.

peur d'iode, d'autre part. Les conditions qui influent sur l'état d'équilibre ont été étudiées expérimentalement par M. Lemoine.

M. Lemoine plaçait dans un ballon en verre vert, scellé à la lampe, soit l'acide iodhydrique gazeux, soit de l'hydrogène et de l'iode. Après avoir maintenu ce ballon pendant un certain temps à une température déterminée, on le refroidissait brusquement en le plongeant dans de l'eau bouillante. A 100°, le système hydrogène + iode se trouve hors d'équilibre, mais la combinaison ne s'effectue pas; on a donc là un procédé analogue à celui du tube chaud et froid de Deville, qui permet d'immobiliser le système dans l'état où il se trouvait. Dans ce mélange ainsi refroidi, on dosait l'acide iodhydrique en l'absorbant par une solution de sel marin, qui ne dissout pas de quantités appréciables d'hydrogène. La connaissance des poids des différents corps employés et du volume du ballon permettait de calculer la pression à l'intérieur de l'appareil pendant qu'il se trouvait à la température de l'expérience.

En opérant de cette façon, M. Lemoine est arrivé aux résultats suivants :

1° *Pour des quantités données d'hydrogène et d'iode dans un volume déterminé, l'état d'équilibre est le même, que l'on parte soit de l'acide iodhydrique, soit de l'hydrogène et de l'iode libres.*

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.* — L'accroissement de condensation d'un des éléments produit une modification qui tend à faire disparaître une partie de cet élément, et, par suite, amène une recombinaison partielle.

4° *La fraction de dissociation varie très peu avec la pression du mélange.* — La combinaison de l'hydrogène avec la vapeur d'iode s'effectuant sans changement de volume, les condensations des corps en présence sont les mêmes, quelle que soit la pression. D'après cela, la limite devrait, dans ce cas particulier, être indépendante de la pression. Les expériences de M. Lemoine ne donnent pas une invariabilité absolue, mais les différences sont du même ordre que les corrections qu'il faut faire subir aux données directes de l'expérience.

Enfin, M. Lemoine a étudié l'action des corps poreux (mousse de

platine) qui semblent faciliter beaucoup la réaction. Il a constaté que cette influence ne portait que sur la vitesse de réaction, sans modifier la limite.

73. *Dissociation du bromhydrate d'amylène.* — La vapeur de bromhydrate d'amylène est dissociée en acide bromhydrique HBr et amylène C^5H^{10} ; cette dissociation a été étudiée par Wurtz et par M. Lemoine. Les expériences de Wurtz ont montré que la décomposition, qui absorbe de la chaleur, est d'autant plus avancée que la température est plus élevée. M. Lemoine, en mesurant sous diverses pressions la densité de vapeur du bromhydrate d'amylène, a constaté que la fraction de dissociation de ce composé, formé avec contraction à partir des composants, diminue quand la pression augmente.

74. *Dissociation et densités de vapeur.* — La dissociation a permis d'expliquer certaines anomalies observées dans les densités de vapeur de quelques composés. Par exemple, le chlorhydrate d'ammoniaque possède une densité de vapeur d'après laquelle son poids moléculaire serait deux fois plus petit que celui auquel conduit sa formule chimique. Ce fait, qui se retrouve pour quelques autres composés, a donné lieu à de longues discussions : on voulait y voir un argument suffisant pour renverser l'hypothèse d'Avogadro (*). Il est démontré aujourd'hui que les corps qui présentent ces anomalies n'existent pas à l'état de vapeur. Quand on vaporise du chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient un système gazeux en équilibre, formé, en majeure partie, d'ammoniac et d'acide chlorhydrique. Il en est de même pour la plupart des sels ammoniacaux, pour le perchlorure de phosphore, etc.

Certains corps présentent une densité de vapeur variable avec la température à laquelle on opère. Tels sont l'acide acétique, le soufre, le chlore, le brome, l'iode, le peroxyde d'azote, etc. Ce fait peut s'expliquer de deux façons : ou bien les variations sont

(*) Nous conservons ici les termes employés lors de cette discussion, mais on peut noter qu'il est difficile de comprendre comment on peut renverser une hypothèse. L'hypothèse d'Avogadro définit le poids de la molécule, qui n'est pas mesurable directement et n'est pas, par conséquent, susceptible de contrôle. La discussion a eu lieu surtout parce que l'on considérait, tout à fait à tort il est vrai, l'énoncé d'Avogadro comme une loi. En réalité, si le chlorhydrate d'ammoniaque n'était pas dissocié, la valeur de sa densité de vapeur conduirait à modifier les valeurs adoptées pour les poids atomiques, sans permettre aucune conclusion théorique.

dues à ce que, le gaz n'étant pas parfait, le coefficient de dilatation n'est pas le même que celui de l'air, ou bien, sous l'influence de la température, le corps en expérience éprouve une modification, et l'on a, à chaque instant, un système en équilibre comprenant les deux formes possibles de ce corps.

Si la première explication doit être conservée jusqu'à nouvel ordre dans le cas où la variation de densité est faible, et cesse à une certaine distance du point d'ébullition, il n'en est pas de même pour le soufre, l'iode et quelques autres corps.

Pour le soufre, par exemple, on observe dans le voisinage du point d'ébullition une densité de vapeur égale à environ 6,6, variant très peu avec la pression, et restant sensiblement constante dans un certain intervalle de température. Si la température s'élève, cette densité diminue, et redevient, au delà de 1000°, constante et égale à 2,2. Ce n'est pas là une variation continue comme celle que produirait une différence entre le coefficient de dilatation de la vapeur et celui de l'air. Ces faits conduisent plutôt à admettre que le soufre existe sous deux états, l'un correspondant à la densité 6,6 ($P_m = 192$), l'autre à la densité 2,2 ($P_m = 64$). Entre 500° et 1000°, la vapeur de soufre serait, par suite, un système en équilibre, contenant des proportions variables de ces deux formes du soufre. De même, pour l'iode, on admet deux états : l'un, stable entre 300° et 600°, correspondant à la densité de vapeur 8,786 ($P_m = 254$), l'autre, stable au-dessus de 1450° et correspondant à la densité de vapeur 4,39 ($P_m = 127$).

Dans le langage atomique, on dit que la molécule du soufre est hexatomique (S₆) au-dessous de 500° et on la représente par le symbole S⁶. A partir de cette température, elle se dédouble progressivement, et, au-dessus de 1000°, la molécule de soufre est diatomique; elle a alors pour symbole S². Pour l'iode, la molécule, qui est diatomique entre 300° et 600°, devient monoatomique au-dessus de 1450°; ce qui conduit à représenter la molécule d'iode par les symboles I² et I, suivant la température.

Il ne faut donc pas considérer le poids moléculaire comme une quantité rigoureusement fixe pour un corps déterminé. Le poids atomique est invariable, mais le poids moléculaire peut changer avec les conditions extérieures (¹).

(¹) Il faut remarquer, en outre, que le poids moléculaire n'est déterminé que pour les corps dont on connaît la densité gazeuse, et seulement à l'état gazeux. A l'état

× 75. **Vitesse de réaction.** — Beaucoup de réactions s'accomplissent dans un temps tellement court qu'elles paraissent instantanées, mais ce n'est là qu'une apparence (1).

La considération de la vitesse de réaction prend une grande importance dans les questions d'équilibre. Un grand nombre de mesures n'ont pas donné de résultats exacts parce qu'on n'avait pas tenu compte du temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre du système. Ce temps est très variable : dans certains équilibres que l'on rencontre en Chimie organique, il faut plusieurs mois pour arriver à la limite. En Chimie minérale, les réactions sont, en général, plus rapides; quelques-unes cependant nécessitent un temps assez long, surtout à basse température. Nous donnerons comme exemple, d'après M. Lemoine, les temps au bout desquels l'état d'équilibre est atteint, quand on met en présence de l'hydrogène et de la vapeur d'iode, dans diverses conditions.

A la pression de 1 atmosphère, l'équilibre est atteint au bout d'une heure à 440°, au bout de vingt jours environ à 365°; enfin à 260° il faut plusieurs mois.

Si, laissant la température constante, on fait varier la pression, on trouve que, à 350°, l'équilibre est atteint au bout de vingt jours à la pression de 1 atmosphère, au bout de six jours à la pression de 2 atmosphères, au bout de deux ou trois jours à la pression de 4 atmosphères.

D'une manière générale, la vitesse de réaction augmente avec la température et la pression. Il faut signaler aussi l'influence des corps poreux, dont la présence augmente considérablement la vitesse de réaction.

TRANSFORMATIONS DES SYSTÈMES HORS D'ÉQUILIBRE
(COMBINAISON ET DÉCOMPOSITION IRRÉVERSIBLES).

76. Nous avons vu qu'un système de corps possède en général un

solide ou liquide, on ne sait rien sur le poids moléculaire, mais beaucoup de faits conduisent à admettre que, sous ces états, il est plus élevé qu'à l'état gazeux. Les méthodes indiquées par M. Raoult (29) pour déterminer les poids moléculaires des corps dissous ne donnent que des valeurs relatives et ne permettent pas de comparer un même corps sous deux états différents.

(1) « Comme on ne peut communiquer à un corps une vitesse finie que dans un temps fini, de même la combinaison exigera toujours, pour se produire, un temps plus ou moins long, mais toujours fini. » (SAINTE-CLAIRE DEVILLE.)

état stable dans des conditions données, mais peut se trouver dans un autre état, qui est instable et où il reste sous l'influence de causes comparables aux résistances passives et aux frottements dans les phénomènes mécaniques. Tel est le cas d'un liquide surfondu, d'un liquide surchauffé, d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène ou d'oxygène et d'un hydrocarbure maintenu à la température ambiante, ou encore d'hydrogène et de chlore dans l'obscurité. Ces systèmes hors d'équilibre peuvent se transformer sous l'influence de causes très diverses (chocs, vibrations, lumière, chaleur) avec ce caractère commun que la grandeur du travail nécessaire pour déterminer la réaction n'a aucune relation avec la grandeur de l'effet produit. Dans les transformations réversibles, au contraire, la fusion d'un solide par exemple, la quantité de chaleur absorbée est proportionnelle à la quantité de corps transformée.

Les transformations d'un système hors d'équilibre se produisent donc sous l'influence de causes ayant simplement pour effet de détruire les résistances passives qui empêchent le système d'arriver à son état stable. Nous ne savons absolument rien sur ces résistances passives; aussi est-il impossible de donner un énoncé général relatif aux transformations des systèmes hors d'équilibre. On ne peut qu'indiquer quelques résultats fournis directement par l'expérience.

Les résistances passives disparaissent presque toujours à une température suffisamment élevée; aussi les systèmes hors d'équilibre ne s'observent-ils, en général, qu'à des températures peu élevées et leur transformation se produit-elle sous l'influence de la chaleur. Tel est le cas de presque tous les mélanges gazeux détonants qui peuvent être conservés indéfiniment à froid, mais qui se combinent sous l'influence d'une élévation de température. Le plus souvent, cette combinaison donne lieu à un dégagement de chaleur; il suffit alors de provoquer la combinaison en un point du mélange pour que, la chaleur dégagée en ce point élevant successivement la température des points voisins, la combinaison s'effectue dans toute la masse du mélange. C'est ce qui explique l'action d'une *étincelle électrique* sur les mélanges détonants.

Un système hors d'équilibre, dont la transformation correspond à un dégagement de chaleur (ce qui est, nous le répétons, le cas le plus fréquent), peut donner lieu à deux phénomènes très différents. Si on le chauffe pour déterminer sa transformation, il se peut que la chaleur dégagée se dissipe par rayonnement au fur et à mesure qu'elle se produit; dans ce cas, la réaction ne s'accéléralera pas d'elle-même.

Si, au contraire, les conditions sont telles que la chaleur dégagée par la réaction puisse élever la température du mélange, la transformation ira en s'accroissant d'elle-même; elle deviendra explosive.

Ces deux cas sont faciles à observer avec le chlorate de potassium. Ce corps est hors d'équilibre, l'état stable du système étant le mélange chlorure de potassium + oxygène; cependant, à la température ordinaire, le chlorate de potassium peut se conserver indéfiniment; mais, si l'on élève la température, la transformation se produit avec dégagement de chaleur. Si l'on opère sur de petites quantités de chlorate, la chaleur dégagée par la décomposition se dissipe par rayonnement et n'élève pas la température de la masse. Si l'on opère, au contraire, sur une quantité notable de matière, la réaction s'accroît d'elle-même et ne tarde pas à devenir explosive; c'est pourquoi l'on est obligé d'employer des cornues de forme spéciale (174) pour la préparation en grand de l'oxygène par le chlorate de potassium. Les mêmes remarques s'appliquent à la décomposition de l'azotate de potassium. Les systèmes dont la transformation est *exothermique*, c'est-à-dire dégage de la chaleur, sont appelés à cause de cette propriété des *explosifs*.

La transformation d'un système hors d'équilibre peut être provoquée par l'action de la *lumière*; ainsi le mélange de chlore et d'hydrogène se conserve indéfiniment dans l'obscurité et fait explosion à la lumière solaire.

Enfin le *contact* de certains corps suffit dans quelques cas particuliers à détruire les résistances passives et à provoquer la transformation d'un système hors d'équilibre; c'est ainsi que la mousse de platine détermine l'explosion d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène.

Il reste à indiquer comment on peut arriver à obtenir un système hors d'équilibre. La formation d'un tel système se conçoit facilement lorsqu'il s'agit de plusieurs corps, stables séparément, dont le mélange constitue un système hors d'équilibre qui ne se transforme pas spontanément, par simple contact, à la température ordinaire: tel est le cas des mélanges détonants gazeux.

Mais la formation de tels systèmes est plus difficile à concevoir quand il s'agit non d'un mélange, mais d'un corps défini hors d'équilibre. Le plus souvent ces corps se produisent dans une réaction complexe donnant naissance à d'autres corps qui, eux, prennent leur état stable; ce sont des réactions par *entraînement*. C'est ainsi qu'un corps pesant pourra se déplacer de bas en haut, c'est-à-dire

s'éloigner de son état stable, s'il fait partie d'un système dans lequel un corps plus lourd tombe de haut en bas.

Ainsi l'acide hypochloreux s'obtient par l'action du chlore sur l'eau en présence de l'oxyde de mercure. Il se produit alors de l'oxychlorure de mercure dont la formation dégage plus de chaleur que n'en absorbe celle de l'acide hypochloreux.

De même, dans la préparation de l'eau oxygénée, on fait agir l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum; il se produit alors du chlorure de baryum dont la formation dégage plus de chaleur que n'en absorbe celle de l'eau oxygénée.

Les composés, tels que l'acide hypochloreux et l'eau oxygénée, dont la formation correspond à une absorption de chaleur sont dits *composés endothermiques*.

Dans d'autres cas, si l'on fait varier brusquement les conditions dans lesquelles se trouve un système déterminé, on peut l'amener à être hors d'équilibre sans que la transformation inverse ait eu le temps de se produire. Ainsi, à 1400°, sous une certaine pression, le mélange de chlore et d'hydrogène est à l'état stable; si on le refroidit lentement, à une certaine température le système passera à l'état d'acide chlorhydrique; mais, si le refroidissement est très brusque, on pourra amener le mélange à une température à laquelle il se trouve hors d'équilibre sans que la combinaison ait eu le temps de se produire. C'est grâce à cet artifice que Sainte-Claire Deville a pu mettre en évidence la dissociation de l'acide chlorhydrique aux températures élevées (49).

De même l'oxygène, porté à une température de 1200° à 1300°, subit une transformation réversible et passe à l'état d'ozone; si l'on refroidit lentement, la transformation inverse se produit; mais, si l'on amène brusquement le gaz à la température ordinaire, la transformation ne peut pas se produire et l'on obtient de l'ozone qui est hors d'équilibre à la température ordinaire, mais ne se transforme que très lentement en oxygène (188).

77. En résumé, le passage d'un système d'un état à un autre peut s'effectuer d'une façon réversible dans les conditions où il y a équilibre entre les deux états du système; mais, si le système est primitivement hors d'équilibre, il peut passer à un autre état sous l'influence de causes mal connues, le plus souvent sous l'influence d'une élévation de température.

Nous représenterons les transformations qui se produisent par voie réversible par des équations dans lesquelles les deux membres (re-

présentant les deux états du système) seront séparés par le signe \rightleftharpoons . Dans ces cas-là, l'on ne passe complètement d'un état à l'autre qu'à condition d'éliminer les produits de la réaction au fur et à mesure qu'ils se produisent. Si l'on maintient les produits en contact, on arrive à un équilibre dans lequel subsistent les deux états du système en proportions variables suivant les conditions de l'expérience.

Les transformations irréversibles seront représentées par des équations dans lesquelles les deux membres seront séparés par le signe $=$.

IX. — NOTIONS DE THERMOCHIMIE.

* 78. La chaleur absorbée ou dégagée pendant une transformation présente une grande importance, d'après ce que nous venons de voir. Il y a intérêt à la connaître, aussi bien dans le cas des transformations réversibles que dans celui des transformations irréversibles. La mesure des quantités de chaleur, absorbées ou dégagées dans une réaction quelconque, constitue la *Thermochimie* qui a fait l'objet de nombreux travaux, dus en grande partie à M. Berthelot et à M. Thomsen.

Les quantités qu'il importe principalement de connaître sont : la quantité de chaleur dégagée ou absorbée lors de la formation d'un composé en partant, soit de ses éléments, soit de composés plus simples : c'est ce qu'on appelle la *chaleur de formation*; la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par la décomposition d'un corps (*chaleur de décomposition*), par la combustion d'un corps (*chaleur de combustion*).

Dans tous les cas, il faudra toujours spécifier soigneusement sous quels états physiques on considère les corps au début et à la fin de la réaction; les changements d'état physique absorbent ou dégagent, en effet, des quantités considérables de chaleur.

Nous emploierons ici, comme unité de chaleur, la grande calorie, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0° à 1° la température de 1^{kg} d'eau.

Les chaleurs de formation, décomposition, etc., sont toujours rapportées au poids de la substance qui est représenté par la formule chimique; quand on dit que la chaleur de formation de l'eau liquide est de 69^{Cal} , cela veut dire que la formation de H^2O , soit de 18^{gr} d'eau, dégage 69^{Cal} . Les chaleurs de formation peuvent donc être exprimées par des nombres différents, suivant que l'on emploie la notation atomique ou la notation en équivalents; ainsi la formation

de H^2O (18^{gr}) dégage 69^{Cal}, et la formation de HO (9^{gr}) dégage 34^{Cal}, 5.

Dans les formules thermochimiques, on convient d'affecter du signe + les quantités de chaleur dégagées, du signe — les quantités de chaleur absorbées.

* 79. Dans quelques cas, la réaction, pour laquelle on veut mesurer la quantité d'énergie mise en jeu, peut s'effectuer directement et intégralement dans un calorimètre : on obtient alors, immédiatement, la quantité de chaleur que l'on veut déterminer.

Mais, le plus souvent, pour passer d'un état à un autre, on est obligé de recourir à plusieurs réactions successives, et d'employer des corps auxiliaires, étrangers au système pour lequel on effectue la mesure. On s'appuie alors sur le principe suivant, appelé par M. Berthelot *principe de l'état initial et de l'état final* et qui s'applique exactement aux transformations produites *sous pression constante*.

PRINCIPE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE L'ÉTAT FINAL. — *La quantité de chaleur absorbée ou dégagée par un système pour passer d'un état à un autre ne dépend que 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* (1).

Voici maintenant la méthode que l'on suit, en partant de ce principe, pour déterminer la quantité de chaleur mise en jeu dans une réaction que l'on ne peut effectuer directement.

On forme deux cycles de réactions, partant d'un même système initial pour aboutir à un même système final. D'après le principe énoncé ci-dessus, la chaleur dégagée ou absorbée doit être la même, quels que soient ces cycles. On les choisit alors de façon que l'un comprenne la réaction que l'on étudie, tandis que l'autre ne comprenne que des réactions susceptibles d'être réalisées dans un calorimètre et donnant lieu, par suite, à un dégagement ou à une absorption de chaleur que l'on peut mesurer directement. En égalant les quantités de chaleur mises en jeu dans les deux cycles, on obtient

(1) Si l'on veut supprimer la condition *sous pression constante*, il faut modifier l'énoncé de la façon suivante :

Dans toute transformation chimique, l'excès de la chaleur dégagée sur la chaleur équivalente au travail effectué par les forces extérieures ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système.

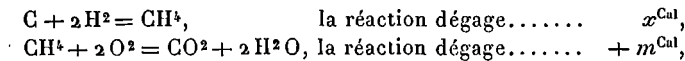
une équation contenant, comme inconnue, la quantité de chaleur cherchée.

Appliquons ceci à quelques exemples :

Soit à déterminer la chaleur de formation du formène CH^4 , en partant des éléments, carbone solide et hydrogène gazeux. La combinaison directe n'est pas possible. On procède alors indirectement en employant comme corps auxiliaire de l'oxygène; on établit deux cycles entre les systèmes suivants :

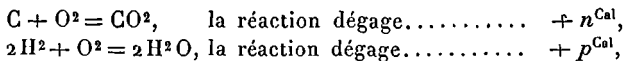
- (1) Système initial..... $\text{C} + 2\text{H}^2 + 2\text{O}^2$,
 (2) Système final..... $\text{CO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Premier cycle.



Le passage du système (1) au système (2) par ce premier cycle dégage une quantité de chaleur égale à $(x + m)^{\text{Cal}}$.

Deuxième cycle.



Le passage du système (1) au système (2) par le second cycle dégage $(n + p)^{\text{Cal}}$. D'après le principe de l'état initial et de l'état final, on aura

$$x + m = n + p,$$

d'où la valeur de x .

On trouve par l'expérience

$$m = 211,9, \quad n = 97, \quad p = 136,8,$$

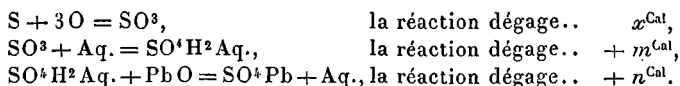
par suite

$$x = 21^{\text{Cal}},9.$$

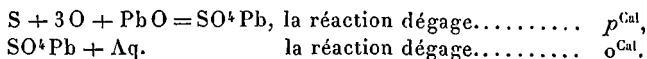
Soit encore à déterminer la chaleur de formation de l'anhydride sulfurique solide en partant des éléments, soufre solide et oxygène gazeux. On emploie comme corps auxiliaires l'oxyde de plomb et l'eau (1).

- (1) Système initial..... $\text{Pb O} + \text{S} + 3\text{O} + \text{Aq}$,
 (2) Système final..... $\text{SO}^4\text{Pb} + \text{Aq}$.

(1) Les réactions par voie humide s'effectuent toujours en liqueurs très étendues. On évite ainsi les variations considérables de température, qui introduiraient des erreurs dans les mesures. La quantité d'eau est alors sensiblement constante, et l'on

Premier cycle.

La chaleur d\u00e9gag\u00e9e dans le premier cycle est \u00e9gale \u00e0 $(x + m + n)^{\text{Cal}}$.

Deuxi\u00e8me cycle.

Le m\u00e9lange de soufre et d'oxyde de plomb peut br\u00f4ler dans l'oxyg\u00e8ne en formant du sulfate de plomb. Ce sel, \u00e9tant insoluble, son m\u00e9lange avec l'eau ne produit aucun effet thermique. La chaleur d\u00e9gag\u00e9e, dans le second cycle, est donc \u00e9gale \u00e0 p^{Cal} .

On a donc

$$x + m + n = p;$$

or l'exp\u00e9rience donne

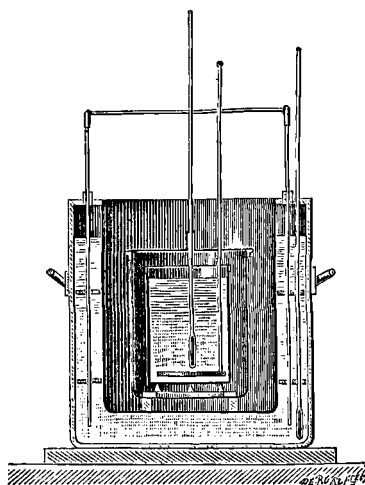
$$m = 41,1, \quad n = 23,3, \quad p = 165,5,$$

par suite

$$x = 101^{\text{Cal}},1.$$

80. Appareils employ\u00e9s en Thermochimie. — La plupart des mesures calorim\u00e9triques ont \u00e9t\u00e9 effectu\u00e9es par la m\u00e9thode des m\u00e9langes, qui donne des r\u00e9sultats d'une grande pr\u00e9cision. M. Berthelot emploie un calorim\u00e8tre en platine de 600^{cc} \u00e0 800^{cc} de capacit\u00e9. Ce calorim\u00e8tre (*fig. 13*) est plac\u00e9 sur trois pointes de li\u00e8ge \u00e0 l'int\u00e9rieur d'un vase en cuivre, argent\u00e9 int\u00e9rieurement; celui-ci est entour\u00e9 lui-m\u00eame d'un vase \u00e0 double paroi recouvert de feutre et contenant une grande masse d'eau. Le calorim\u00e8tre se trouve ainsi \u00e0 l'int\u00e9rieur d'une enceinte dont la temp\u00e9rature reste presque rigoureusement constante pendant

Fig. 13.



peut n\u00e9gliger par rapport \u00e0 la masse totale les quelques mol\u00e9cules d'eau qui interviendraient dans les r\u00e9actions.

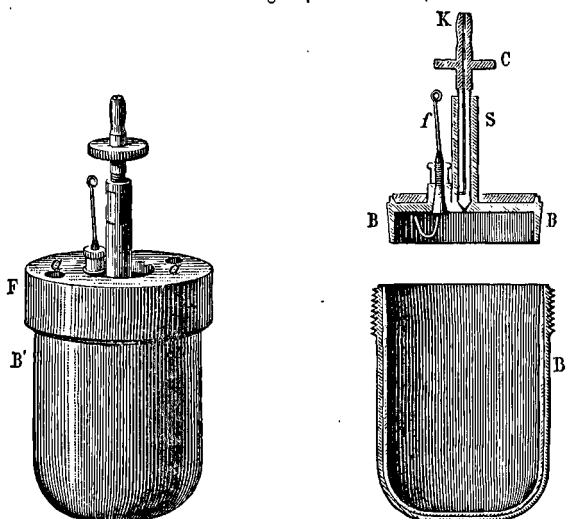
Le symbole Aq indique que l'on op\u00e8re en pr\u00e9sence d'un grand exc\u00e8s d'eau.

la durée d'une expérience, malgré le voisinage de l'observateur. Pour toutes les réactions par voie humide, les liquides sont simplement mélangés dans le vase calorimétrique.

Lorsque l'on veut opérer sur des gaz, il faut introduire dans le calorimètre des récipients dont la forme varie beaucoup dans les différents cas. Nous n'en décrivons ici qu'un seul, qui est très commode dans un grand nombre de cas; MM. Berthelot et Vieille le désignent sous le nom de *bombe calorimétrique*.

Cet appareil (*fig. 14*) se compose d'un récipient en acier, à parois

Fig. 14.



très résistantes, doublé intérieurement de platine. Les gaz y sont introduits par un robinet à vis K, et un fil métallique isolé *f* permet soit de faire jaillir une étincelle électrique à l'intérieur, soit de faire rougir par un courant un fil métallique très fin. La bombe se compose de trois parties : le corps de la bombe B' reçoit un couvercle B s'ajustant sur la partie supérieure qui a une forme légèrement conique; ce couvercle est maintenu par un écrou à vis F.

Cette bombe étant placée dans le calorimètre, on peut déterminer les quantités de chaleur dégagées par l'explosion d'un mélange gazeux détonant, par la décomposition d'un corps explosif, ou encore par la combustion d'une substance organique dans de l'oxygène comprimé à 25^{atm}.

Les mesures de température sont effectuées avec des thermomètres

à mercure donnant le $\frac{1}{100}$ de degré, de sorte que, si l'on a soin de faire une correction relative au refroidissement, l'erreur expérimentale sur une mesure ne dépasse pas, en général, $\frac{1}{100}$ de calorie.

81. **Calcul d'une mesure calorimétrique.** — Nous donnerons comme exemple de mesure calorimétrique la détermination de la chaleur de neutralisation d'un acide par une base, l'acide sulfurique par la potasse. On commence par préparer, quelques jours à l'avance, des solutions aqueuses, et d'un titre connu, de l'acide et de la base; on fait une solution d'acide sulfurique contenant une demi-molécule, soit 49^{gr}, d'acide dans 2^{lit}, puis une solution de potasse renfermant une molécule, soit 56^{gr}, de base dans 2^{lit}; volumes égaux de ces deux liquides se neutralisent exactement.

Dans une fiole jaugée on mesure alors 300^{cc} de la solution acide et on les verse dans le calorimètre; dans ce liquide on place un thermomètre calorimétrique donnant le centième de degré. Dans une autre fiole de la même capacité on mesure également 300^{cc} de la solution de potasse; cette fiole est placée, à côté du calorimètre, dans un vase en cuivre argenté intérieurement et l'on plonge dans le liquide un second thermomètre calorimétrique. En suivant pendant une dizaine de minutes la marche de ces deux thermomètres, on observe les températures suivantes :

Thermomètre plongé dans l'acide.		Thermomètre plongé dans la potasse.	
Minute.	Température.	Minute.	Température.
1 ^{re}	14,98	2 ^e	14,95
3 ^e	14,98	4 ^e	14,95
5 ^e	14,98	6 ^e	14,95
7 ^e	14,98	8 ^e	14,95
9 ^e	14,98	10 ^e	14,95
11 ^e	14,98	12 ^e	14,95
13 ^e	14,98		

Au bout de la 13^e minute, on enlève le thermomètre qui était plongé dans la fiole à potasse, on saisit le col de cette fiole avec une pince en bois et l'on en verse rapidement le contenu dans le calorimètre. On observe à nouveau la marche du thermomètre qui se trouve dans le calorimètre.

Minute.	Température.	Minute.	Température.
14 ^e	18,92 (1)	18 ^e	18,88
15 ^e	18,91	19 ^e	18,87
16 ^e	18,90	20 ^e	18,86
17 ^e	18,89		

Avec ces données expérimentales, on effectue le calcul de la façon suivante :

La chaleur dégagée est égale au produit des masses échauffées (réduites en eau) par la variation de température.

La température initiale, avant la réaction, est la moyenne des températures

(1) C'est la température finale.

des masses mélangées, évaluées d'après leurs valeurs en eau respectives. L'une des masses se compose des 300^{cc} d'acide sulfurique étendu et nous admettrons avec une approximation suffisante que ces 300^{cc} d'acide étendu valent 300^{gr} d'eau (1); le calorimètre pèse 78^{gr} et vaut 2^{gr}, 60 d'eau; le thermomètre réduit en eau représente 1^{gr}, 27; soit un total de 303^{gr}, 87 d'eau. Cette masse est prise à la température de 14°, 98.

Quant aux 300^{cc} de potasse, nous admettrons qu'ils représentent également 300^{gr} d'eau à la température initiale de 14°, 95. La température moyenne initiale sera alors

$$\frac{303,87 \times 14,98 + 300 \times 14,95}{603,87} = 14,95 + \frac{303,87 \times 0,03}{603,87} = 14,965.$$

La température finale observée est de 18°, 92; mais le système se refroidissant de 0°, 01 par minute, si on l'avait observée au milieu de l'intervalle qui sépare la 13^e et la 14^e minute, on aurait eu 18°, 925. Dès lors, la variation de température est

$$18,925 - 14,965 = 3,960.$$

Si l'on fait maintenant sur la chaleur spécifique du mélange des deux liquides la même hypothèse que sur celle des solutions primitives, la chaleur dégagée sera

$$603,87 \times 3,960 = 2391,3.$$

Et la quantité de chaleur rapportée à une molécule de potasse sera

$$2391,3 \times \frac{2000}{300} = 15942.$$

La chaleur de neutralisation de la potasse par l'acide sulfurique sera donc, en grandes calories, 15^{Cal}, 94.

X. — APPAREILS USUELS.

Pour éviter de continuelles répétitions dans le cours de cet Ouvrage, nous décrirons ici les appareils que l'on emploie le plus fréquemment, en particulier pour la manipulation des gaz.

82. Préparation des gaz. — Quand un gaz peut être obtenu à la température ordinaire, on emploie, en général, pour sa prépara-

(1) De nombreuses expériences dues à M. Berthelot ont montré que les variations de chaleur spécifique et de densité de l'eau résultant de la dissolution dans ce liquide d'une faible quantité d'un autre corps pouvaient être regardées comme se compensant, c'est-à-dire que la capacité calorifique de n centimètres cubes d'une solution quelconque très étendue (de chaleur spécifique c et de densité d) est sensiblement égale à la capacité calorifique de n grammes d'eau; en d'autres termes, on a toujours, à peu près, $c \times d = 1$.

tion un flacon à deux tubulures (*fig. 15*). L'une des tubulures est traversée par un tube à entonnoir, plongeant jusqu'au fond du flacon; l'autre laisse passer un tube recourbé (tube abducteur) qui conduit le gaz dans un flacon ou un tube large (éprouvette) renversé sur une cuve pleine d'eau ou de mercure.

Le plus souvent on a à faire réagir, sur un corps solide, un acide plus ou moins étendu. On place alors le solide au fond du flacon avec de l'eau, et l'on verse peu à peu l'acide par le tube à entonnoir.

Pour les gaz dont on a constamment besoin, on emploie aussi l'appareil à production continue. Il se compose de deux flacons communiquant par leur partie inférieure au moyen d'un tube de caoutchouc (*fig. 16*). Dans l'un A on place au-dessus d'une matière

Fig. 15.

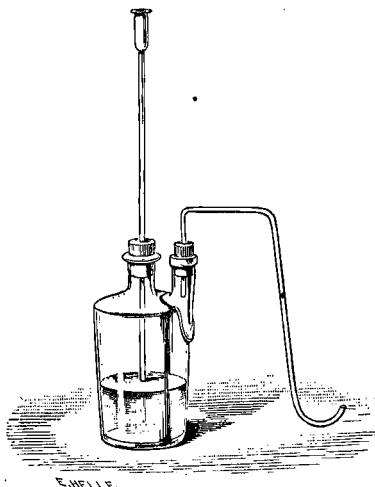
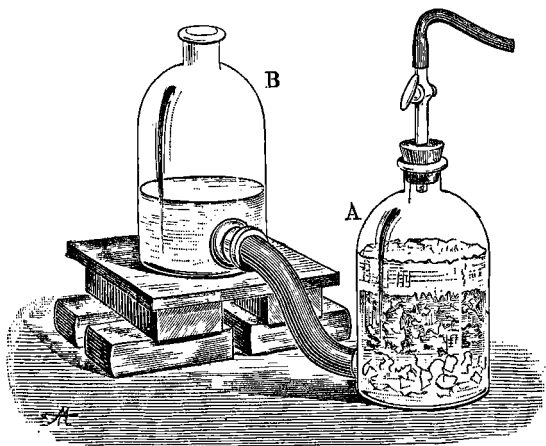


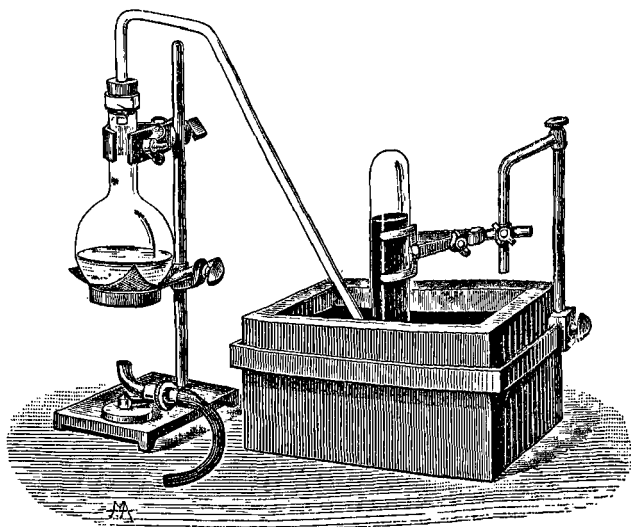
Fig. 16.



inerte (fragments de verre ou de porcelaine), le corps solide utilisé pour la préparation du gaz, et l'on verse le liquide dans l'autre flacon B; le flacon A est fermé au moyen d'un bouchon traversé par un tube à

robinet. Les deux flacons étant placés à la même hauteur, si l'on

Fig. 17.



ferme le robinet du flacon A, le gaz qui se produit refoule le liquide en B et le dégagement gazeux s'arrête bientôt; l'appareil peut se conserver ainsi indéfiniment. Pour avoir du gaz, il suffit de soulever légèrement le flacon B et d'ouvrir le robinet. L'appareil à production continue est constamment employé dans les laboratoires pour l'hydrogène, l'acide sulfhydrique et l'anhydride carbonique.

Fig. 18.



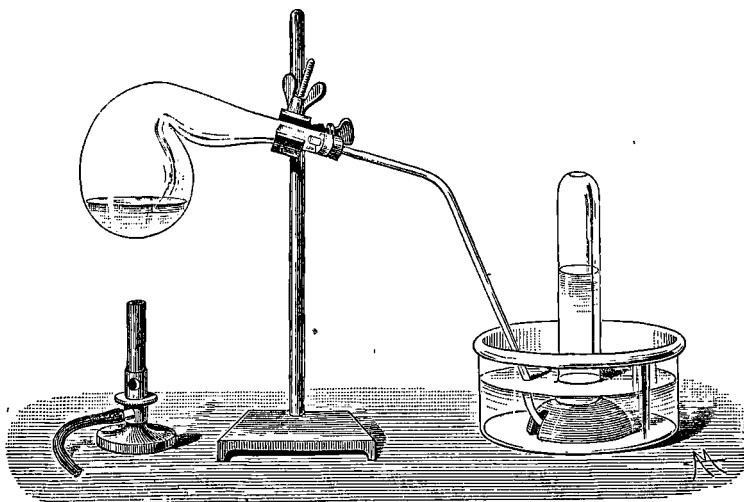
Quand la réaction qui donne naissance à un gaz se produit à chaud, mais au-dessous du rouge, on place les produits dans un vase en verre mince auquel on donne le nom de *ballon* lorsque son col est droit et celui de *cornue* si ce col est recourbé; le ballon (*fig. 17*) est employé le plus fréquemment.

On dispose souvent, dans le bouchon du ballon qui sert à la préparation d'un gaz, un tube recourbé ayant la forme d'un S, et dit *tube de sûreté* (*fig. 18*). Du liquide étant placé en *a*, la communication avec l'atmosphère est interrompue; mais, si le dégagement devient trop rapide, une portion du gaz peut s'échapper par le tube en S, et inversement, si la pression diminue à l'intérieur du ballon, de l'air

rentre à travers le liquide de l'ampoule, et empêche le liquide de la cuve de remonter dans le ballon.

On se sert de la cornue (*fig. 19*) quand la réaction dégage un liquide volatil et nécessite une température élevée; le liquide se condense alors dans le col incliné de la cornue et ne peut retomber sur les parties chauffées, dont il déterminerait la rupture. Les gaz sont

Fig. 19.



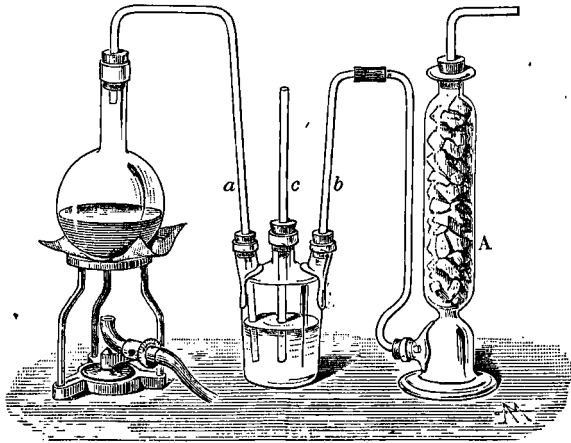
recueillis dans des éprouvettes placées soit sur l'eau, soit sur le mercure.

Les réactions qui nécessitent la température du rouge s'effectuent dans des fourneaux, dits à *réverbère*; ce sont des fourneaux en terre réfractaire qui sont chauffés au moyen du charbon.

83. Dessiccation et purification des gaz. — Pour dessécher et purifier un gaz, on peut le faire barboter à travers des liquides de nature variée ou le faire passer sur des substances solides. Les liquides sont placés dans des flacons à trois tubulures (*fig. 20*) : l'une de ces tubulures laisse passer un tube *a* qui amène le gaz dans le liquide, l'autre tubulure un tube *b* par lequel s'échappe le gaz lavé ou desséché; enfin la troisième tubulure porte un tube droit *c* plongeant dans le liquide et s'ouvrant dans l'atmosphère; ce tube fonctionne comme tube de sûreté. On emploie souvent aujourd'hui des flacons dont le bouchon rodé à l'émeri porte trois tubes concen-

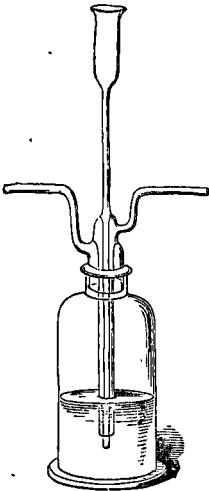
triques (*fig. 21*), remplissant les mêmes fonctions que les tubes *a, b, c*.
Les substances desséchantes à l'état solide (pierre ponce imbibée

Fig. 20.



d'acide sulfurique, chlorure de calcium, potasse) sont placées soit dans des tubes en U, soit dans des éprouvettes desséchantes (*fig. 20, A*).

Fig. 21.



Pour dessécher un gaz, on emploie le plus souvent l'acide sulfurique, à moins qu'il n'exerce une action décomposante sur le gaz considéré. On l'utilise pour les gaz suivants : hydrogène, chlore, acide chlorhydrique, oxygène, anhydride sulfureux, azote, protoxyde d'azote, bi-oxyle d'azote, formène, oxyde de carbone et anhydride carbonique.

Pour l'acide sulfhydrique, qui est décomposé par l'acide sulfurique concentré, on emploie le chlorure de calcium.

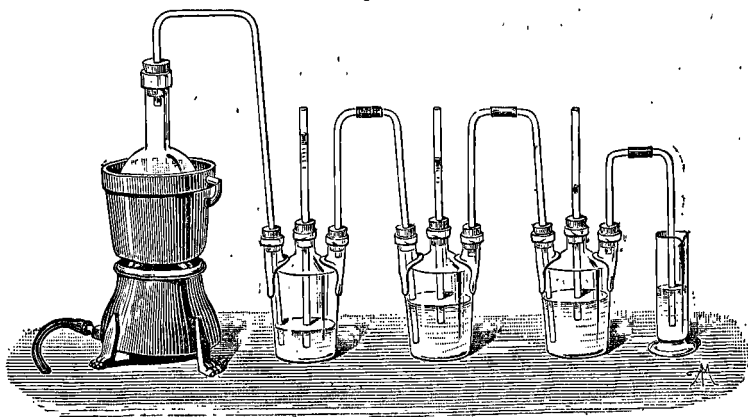
Pour l'ammoniac, qui est absorbé par l'acide sulfurique et le chlorure de calcium, on emploie la potasse solide.

Quant aux substances à employer pour purifier les gaz, elles varient, bien entendu, avec la nature du corps à éliminer, et nous ne pouvons rien indiquer de général à ce sujet.

Une série de flacons à trois tubulures placés à la suite les uns des

autres constitue l'appareil de Woolf (*fig. 22*), employé pour préparer les dissolutions de gaz dans un liquide.

Fig. 22.



84. Liquéfaction des gaz. — La liquéfaction des gaz facilement liquéfiables s'effectue par simple refroidissement, en faisant arriver le gaz dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant (*fig. 23*). Quand il faut faire agir la pression, on emploie fréquemment le tube de Faraday; c'est un tube en forme de V, à parois très résistantes (*fig. 24*).

Fig. 23.

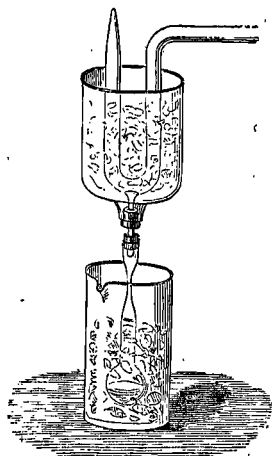
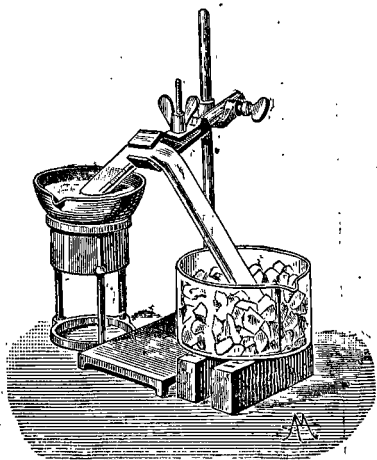


Fig. 24.



Dans l'une des branches, on place des substances qui pourront laisser dégager le gaz sous l'influence d'une élévation de température, et l'on plonge cette branche dans une capsule remplie d'eau chaude;

l'autre branche, fermée à la lampe, est entourée d'un mélange réfrigérant. Quand la pression du gaz dégagé est égale à la tension maxima du gaz à la température du mélange réfrigérant, la liquéfaction commence à se produire.

85. Analyse des gaz. — Dans l'analyse des gaz, on utilise des réactifs solides, liquides et gazeux.

Pour faire réagir, à chaud, un corps solide sur un volume déterminé de gaz, on emploie la cloche courbe (*fig. 25*). Un volume connu de gaz étant introduit dans la cloche, on fait passer dans la partie recourbée le solide sur lequel on veut opérer, et l'on chauffe au moyen d'une lampe.

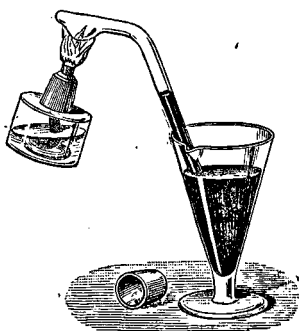
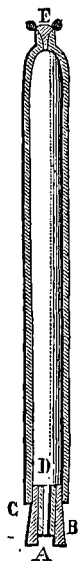


Fig. 25.

Les réactifs liquides ainsi que les corps solides qui doivent agir à froid sont mis en contact avec les gaz dans des éprouvettes graduées; les liquides y sont introduits au moyen d'une pipette recourbée.

Quand la réaction est terminée, il faut avoir toujours soin d'éliminer le réactif employé avant de mesurer les volumes gazeux. Les mesures de volumes s'effectuent sur l'eau pure; on amène alors le liquide dans l'éprouvette au même niveau que dans la cuve, et les volumes sont ainsi évalués à la pression atmosphérique diminuée de la tension maxima de la vapeur d'eau; la présence, dans l'eau, de matières étrangères diminuerait cette tension.

Fig. 26.



Enfin, dans de nombreuses analyses, on fait réagir deux gaz l'un sur l'autre, et l'on détermine la réaction au moyen d'une étincelle électrique. Cette opération s'effectue dans l'eudiomètre (*fig. 26*); c'est un tube fermé à une extrémité E et traversé en ce point par deux fils de platine au moyen desquels on peut faire jaillir une étincelle à l'intérieur du mélange gazeux. Pour éviter que le gaz ne soit projeté à l'extérieur au moment de l'explosion, on bouche l'extrémité C de l'eudiomètre avec un bouchon B traversé par une ouverture assez étroite AD.

DEUXIÈME PARTIE.

MÉTALLOÏDES.

HYDROGÈNE.

$$H^2 = 22^{\text{lit}}, 32 \text{ (}^1\text{)}.$$

$$H = 11^{\text{lit}}, 16.$$

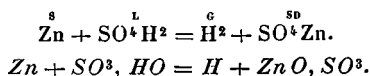
Poids atomique..... 1

Équivalent..... 1

Historique. — L'hydrogène, signalé par Paracelse au xvi^e siècle, n'a été réellement isolé qu'en 1766 par Cavendish, qui lui donna le nom d'*air inflammable* et en étudia les principales propriétés.

× 86. **État naturel.** — L'hydrogène libre se trouve, en petites quantités, parmi les gaz qui se dégagent de certains volcans; mais c'est surtout sous forme de combinaisons qu'on le rencontre à la surface de la Terre: l'eau et la plupart des substances végétales ou animales le comptent au nombre de leurs éléments.

× 87. **Préparation.** — L'hydrogène s'obtient presque toujours, dans les laboratoires, en faisant réagir, sur un acide étendu, un métal facilement oxydable. Dans un flacon à deux tubulures, on introduit du zinc en grenailles ou en lames de petites dimensions et de l'eau jusqu'à la moitié de la hauteur, puis on verse un peu d'acide sulfurique par le tube à entonnoir; l'hydrogène se dégage et le zinc se transforme en sulfate.



Dans cette préparation, l'acide chlorhydrique peut remplacer

(¹) On désigne souvent par l'expression 2 volumes ce volume de 22^{lit},32 qui est le volume occupé, à 0° et 76^{mm}, par la molécule de tous les corps gazeux; on prend ainsi pour unité le volume occupé par un poids d'hydrogène égal à 1^{gr}. Dans le système des équivalents, on compare les volumes à celui occupé par 8^{gr} d'oxygène lequel est moitié du précédent; il en résulte que, dans ce système, ce même volume de 22^{lit},32 sera désigné par l'expression 4 volumes.

l'acide sulfurique; il a cependant l'inconvénient d'être volatil, et il faut alors faire passer le gaz dans un flacon laveur contenant de l'eau qui retient l'acide entraîné. L'acide azotique ne peut être utilisé pour préparer l'hydrogène; il donne un mélange d'azote, de protoxyde et de bioxyde d'azote, en proportions variables avec sa concentration, et il reste dans le liquide de l'azotate et de l'azotite d'ammonium, mais jamais on n'observe avec cet acide la mise en liberté de l'hydrogène.

Au lieu du zinc on peut employer le fer, mais le zinc est généralement préféré, parce que son sulfate est plus soluble que le sulfate de fer et aussi parce que le fer contient toujours du carbone qui donne des hydrocarbures gazeux, dont l'élimination est difficile. Les métaux peu oxydables, tels que le cuivre, le plomb, le mercure, ne donnent pas d'hydrogène avec les acides étendus.

L'appareil à dégagement continu (82) est souvent utilisé pour l'hydrogène. C'est au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique qu'il convient de préparer le gaz dans cet appareil; le chlorure de zinc est, en effet, très soluble, tandis que le sulfate est peu soluble dans le liquide acide et, en cristallisant, il boucherait, au bout d'un certain temps, le tube qui fait communiquer les deux flacons.

γ 88. *Impuretés et purification de l'hydrogène.* — Le gaz, obtenu par le procédé précédent, n'est pas pur: il renferme de l'acide sulfhydrique, des phosphure, arséniure et siliciure d'hydrogène, et aussi des hydrocarbures gazeux, si le fer a été employé à sa préparation.

L'acide sulfhydrique peut avoir deux origines distinctes: l'action de l'hydrogène naissant sur le soufre contenu dans le zinc du commerce et la réduction de l'acide sulfurique par ce même hydrogène, dans le cas où une addition trop rapide d'acide donnerait lieu à une forte élévation de température; il est donc important de ne verser l'acide que par petites portions, le dégagement gazeux est plus régulier et l'hydrogène moins impur. La présence de l'acide sulfhydrique se reconnaît au moyen d'un papier trempé dans l'acétate de plomb qui prend alors une coloration noire. On se débarrasse de ce composé en faisant passer le gaz dans un tube en U, contenant de la pierre ponce imbibée d'acétate de plomb; il se forme du sulfure de plomb et de l'acide acétique.

Les phosphure et arséniure d'hydrogène proviennent de l'action de l'hydrogène naissant sur le phosphore et l'arsenic du zinc ou sur les composés arséniés contenus dans l'acide sulfurique: on les reconnaît tous deux, après absorption de l'acide sulfhydrique, à la propriété qu'ils possèdent de noircir un papier trempé dans le sulfate d'argent. Ce même sel sert à les absorber; on en imprègne de la pierre ponce placée dans un tube en U; avec le phosphure d'hydrogène il se forme du phosphure d'argent et de l'acide sulfurique, avec l'arséniure, de l'argent métallique, de l'acide arsénieux et de l'acide sulfurique.

Enfin, le siliciure d'hydrogène provient du silicium contenu dans le zinc; on s'en débarrasse au moyen d'une solution concentrée de potasse qui se transforme, à son contact, en silicate de potassium avec mise en liberté d'hydrogène (372). $\int_{\text{C}} \text{H}^{\text{+}} + 2\text{KOH} + \text{H}^{\text{+}}\text{O} = 4\text{H}^{\text{+}} + \text{Si}^{\text{O}}\text{K}^{\text{+}}$

L'emploi des diverses substances dont nous venons de parler donne un gaz tout à fait pur; mais on arrive plus rapidement à la purification, et cela d'une manière généralement suffisante, en faisant passer le gaz sur une colonne de cuivre chauffé au rouge: le soufre, le phosphore, l'arsenic et le silicium sont absorbés par le métal, tandis que l'hydrogène qui leur était combiné se trouve mis en liberté. On peut aussi purifier le gaz en lui faisant traverser une solution alcaline de permanganate de potassium. Dans tous les cas, le gaz sera ensuite desséché au moyen de l'acide sulfurique.

Les impuretés provenant, comme nous venons de le voir, soit du métal, soit de l'acide, on évitera leur formation en employant du zinc et de l'acide sulfurique purs. Mais l'expérience prouve que, dans ce cas, le dégagement gazeux est toujours faible. Si l'on met une lame de zinc pur au contact de l'acide sulfurique étendu, l'attaque qui se produit d'abord donne des bulles gazeuses, qui adhèrent à la surface du métal et le préservent partiellement d'une action ultérieure de l'acide; avec le zinc du commerce il n'en est plus de même parce que ce métal contient toujours du fer, du plomb et du cadmium et que l'ensemble de ces métaux et de l'acide constitue une pile, d'où résulte un courant qui décompose l'eau.

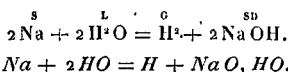
La difficulté que l'on rencontre dans l'emploi du zinc et de l'acide sulfurique purs est donc facile à tourner; il suffit d'ajouter dans l'appareil à hydrogène une lame de cuivre ou de platine, ou mieux encore quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre ou de chlorure de platine; le zinc décompose ces sels et se recouvre d'une petite quantité de cuivre ou de platine, il y a formation d'une pile et par suite production d'un courant qui décompose l'eau d'une manière régulière.

89. *Réactions diverses donnant de l'hydrogène.* — L'hydrogène peut s'extraire de l'eau que l'on soumet alors soit à l'action du courant électrique, soit à l'action réductrice d'un certain nombre de métaux.

La décomposition de l'eau, ou plutôt des solutions aqueuses des acides et des bases, par le courant s'effectue dans un voltamètre (197), elle fournit au pôle négatif un dégagement d'hydrogène qui ne peut renfermer, comme impurété, qu'un peu d'oxygène diffusé et dont on le débarrasse facilement en faisant passer le gaz sur de la mousse de platine chauffée (93).

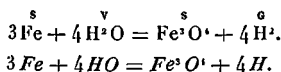
Tous les métaux ne sont pas susceptibles de s'oxyder aux dépens de l'oxygène de l'eau en mettant l'hydrogène en liberté: le plomb, le cuivre, l'argent sont sans action sur l'eau; au contraire, le potassium, le sodium, le fer, le zinc, la décomposent facilement. Suivant le degré d'oxydabilité du métal, la décomposition peut se produire soit à froid, soit à chaud.

A la température ordinaire, le potassium et le sodium décomposent l'eau avec une extrême énergie.



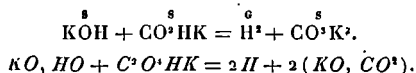
Le gaz ainsi préparé est assez pur, mais le procédé est rarement employé parce que la réaction est un peu vive et que le sodium est d'un prix relativement élevé.

Le zinc et le fer ne décomposent l'eau qu'à la température du rouge. Si l'on fait passer un courant de vapeur d'eau sur des fils de fer, contenus dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, le fer se transforme en oxyde magnétique et l'hydrogène se dégage.



L'hydrogène obtenu par ce procédé peut renfermer une petite quantité d'oxyde de carbone provenant de l'action de la vapeur d'eau sur le carbone contenu dans le fer.

M. Pictet a préparé l'hydrogène pur qu'il voulait liquéfier en chauffant, à une température élevée, un mélange de potasse et de formiate de potassium.

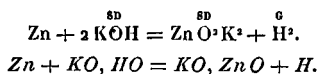


Cette réaction est tout à fait comparable à celle qui donne le formène au moyen de la soude et de l'acétate de sodium (498).

90. L'hydrogène naissant est souvent employé comme réducteur; il faut alors mettre la substance à réduire dans le liquide même où se produit l'hydrogène et, suivant les cas, il peut être nécessaire que ce liquide soit acide, basique ou neutre.

L'acide sulfurique et le zinc réalisent le liquide acide.

Pour avoir une liqueur basique, on peut décomposer l'eau par l'amalgame de sodium ou bien encore chauffer du zinc avec de la potasse; il y a formation d'un sel, le zincate de potassium, dans lequel l'oxyde de zinc (oxyde indifférent) joue le rôle d'acide.



Cette réaction est facilitée par l'addition au zinc d'un métal tel que le fer, inattaquable par la potasse. L'aluminium, chauffé avec de la potasse, se transforme de même en aluminat de potassium avec dégagement d'hydrogène.

Le dégagement d'hydrogène en liqueur neutre s'obtient en mettant un morceau d'aluminium ou de magnésium dans une solution du chlorure du même métal. Il se forme de l'oxyde ou de l'oxychlorure et l'hydrogène se dégage.

91. **Propriétés physiques.** — L'hydrogène est un gaz incolore, inodore et sans saveur. C'est le plus léger de tous les corps connus; sa densité, prise par rapport à l'air, à 0° et 76^{cm}, est égale à 0,06926 (Regnault), 0,0695 (Leduc); le poids du litre de ce gaz est, dans les mêmes conditions, 0^{gr},0898.

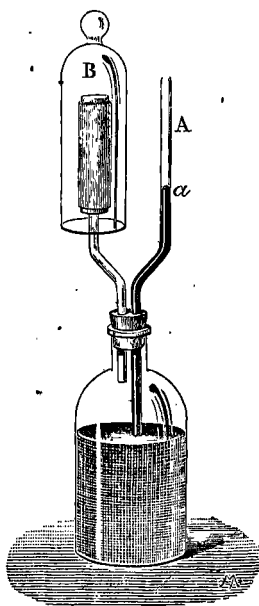
La faible densité de l'hydrogène le fait utiliser pour gonfler les ballons qui doivent s'élever à de grandes hauteurs.

A cette faible densité de l'hydrogène se rattache la propriété remarquable que possède ce gaz de traverser rapidement les parois poreuses. Graham, en étudiant le passage des gaz à travers des orifices étroits et en mince paroi, était arrivé à la loi suivante : *Les vitesses (1) d'écoulement dans le vide de différents gaz, sous la même pression, sont inversement proportionnelles à la racine carrée de leur densité.* Cette loi s'applique approximativement à des parois poreuses, peu épaisses, et il en résulte que l'oxygène, par exemple, dont la densité est 16 par rapport à l'hydrogène, passera 4 fois moins vite que ce dernier; l'air passera un peu plus vite que l'oxygène.

Le passage de l'hydrogène à travers les matières poreuses, ou sa diffusion, peut être mis en évidence de la manière suivante :

On prend un flacon (*fig. 27*) contenant un liquide coloré et on le ferme au moyen d'un bouchon à deux trous : dans l'un on fait passer un tube ouvert à ses deux extrémités et plongeant dans le liquide, dans l'autre on dispose un second tube qui débouche à la partie supérieure du flacon et qui est fermé en haut par un vase poreux. Le liquide étant au même niveau dans le tube A et dans le flacon, on recouvre le vase poreux d'une cloche pleine d'hydrogène; celui-ci pénètre dans B plus vite que l'air n'en sort, et il en résulte une augmentation de pression qui fait monter le liquide en *a*. En enlevant la cloche, l'hydrogène sort plus vite que l'air ne rentre et le liquide descend dans le tube A au-dessous du niveau dans le flacon.

Fig. 27.



La diffusion de l'hydrogène s'observe aussi à travers des parois métalliques de platine ou de fer, portées à une température suffisamment élevée. MM. Deville et Troost ont mis cette propriété en

(1) Ces vitesses sont représentées par le volume de gaz qui passe dans l'unité de temps.

évidence de la manière suivante : un tube de platine, placé dans un fourneau à réverbère, portait un robinet à une extrémité et était relié par l'autre à un tube de verre plongeant dans le mercure; on faisait passer dans ce tube un courant d'hydrogène pour en expulser l'air, puis on fermait le robinet. A froid, le niveau du mercure restait invariable dans le tube de verre; mais, en portant le platine au rouge, le mercure montait dans le verre, accusant ainsi une diminution de pression.

Si l'hydrogène s'est transformé en une sorte de brouillard au moment où, après l'avoir comprimé à 300^{atm}, M. Cailletet le détendait brusquement, on n'a pas encore pu l'obtenir liquide, à l'état statique, comme tous les autres gaz.

L'hydrogène est à peine soluble dans l'eau : à 0°, un litre d'eau n'en dissout que 19^{cc} sous la pression de 76^{cm}.

Il est le seul parmi les gaz qui possède, pour la chaleur et l'électricité, une conductibilité appréciable.

¶ 92. **Propriétés chimiques.** — A la température ordinaire, l'hydrogène libre ne se combine directement qu'à deux métalloïdes, le fluor et le chlore, encore est-il nécessaire pour ce dernier de provoquer la réaction par la lumière; mais, à une température plus ou moins élevée, ce gaz se combine aux métalloïdes des deux premières familles et, sous l'influence de l'arc électrique, il se combine aussi au carbone pour donner de l'acétylène.

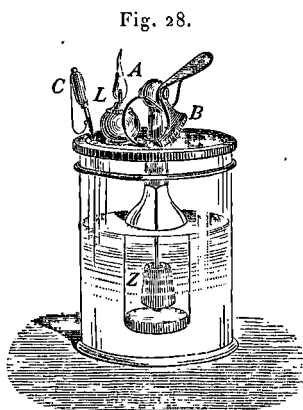
Si l'hydrogène se combine assez difficilement avec la plupart des métalloïdes, au contraire, à une température peu élevée, il s'unit avec un grand nombre de métaux tels que le potassium, le sodium, le lithium, le nickel, le cuivre, le palladium pour former des hydrures dissociables à une température plus ou moins élevée (94).

¶ 93. *Combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène.* — L'hydrogène brûle dans l'oxygène en donnant de la vapeur d'eau; la combinaison de ces deux gaz est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur ($H^2 + O$ dégage 58^{Cal}, 2 pour donner H^2O gazeux). En brûlant dans l'air ou dans l'oxygène, à la pression atmosphérique, l'hydrogène donne une flamme à peine visible (526), bien que la température en soit très élevée; si l'on enflamme l'hydrogène à l'extrémité d'un tube de verre effilé, la flamme est légèrement éclairante, parce que la soude du verre communique à la flamme une coloration jaune, mais, avec un petit tube de platine, la flamme est presque

invisible. On ne doit allumer le gaz à l'extrémité du tube qu'après avoir laissé dégager du flacon producteur d'hydrogène une quantité de gaz suffisante pour que l'air en ait été complètement chassé : on évite ainsi l'explosion qui résulterait de l'inflammation du mélange d'air et d'hydrogène.

Un mélange de 2^{vol} d'hydrogène et de 1^{vol} d'oxygène détone avec violence au contact d'un corps enflammé (¹); une étincelle électrique jaillissant dans le mélange agit de la même manière. La combinaison peut aussi avoir lieu à la température ordinaire, sous l'influence du platine très divisé (*noir* ou *mousse* de platine). En faisant descendre une éprouvette contenant le mélange gazeux sur une tige verticale, portant à son extrémité un peu d'amiante saupoudrée de noir de platine, la détonation est immédiate; avec la mousse de platine, on peut suivre le phénomène : le platine s'échauffe, puis devient incandescent, et c'est à ce moment qu'a lieu l'explosion.

Cette propriété de la mousse de platine d'enflammer le mélange d'hydrogène et d'oxygène a été mise à profit pour la construction du *briquet à hydrogène*. Dans ce petit appareil (*fig. 28*), un morceau de zinc Z donne de l'hydrogène au contact de l'eau acidulée. Ce gaz, en s'échappant par l'orifice A, se mélange à l'air, s'enflamme au contact de la mousse de platine contenue dans le support C et allume la lampe L; si on laisse le robinet à ressort B se fermer, l'hydrogène refoule l'eau acidulée contenue dans la cloche, et le zinc cesse d'être attaqué.



« 94. *Absorption de l'hydrogène par les métaux.* — Un certain nombre de métaux ont la propriété d'absorber l'hydrogène et de former ainsi de véritables combinaisons qui n'abandonnent pas l'hydrogène, même dans le vide.

Le palladium est, de tous les métaux, celui qui, à cet égard, est le plus remarquable : Graham a pu faire absorber à un fil de palladium plus de 900 fois son volume d'hydrogène. La combinaison du

(¹) D'après MM. Mallard et Le Chatelier, la température d'inflammation de ce mélange est voisine de 560°.

métal avec l'hydrogène est facile à mettre en évidence : dans un cristalliseur rempli d'eau acidulée, on fait plonger une lame de palladium, recouverte d'un vernis sur une face seulement, et reliée au pôle négatif d'une pile, puis un fil de platine communiquant avec le pôle positif. Sous l'influence du courant, l'eau est décomposée et l'hydrogène se combine au palladium, dont le volume augmente; mais, la lame étant vernie d'un côté, la combinaison et, par suite, l'augmentation de volume ne se fait sentir que sur l'autre face, et le palladium s'enroule de telle sorte que le côté verni soit à l'intérieur. En renversant le sens du courant, la combinaison est détruite par l'oxygène et la lame se redresse.

MM. Troost et Hautefeuille, qui ont étudié cette condensation de l'hydrogène par le palladium, ont reconnu que le palladium absorbe directement l'hydrogène, à partir de 140° , sous la pression atmosphérique. Il se forme alors une combinaison dissociable du métal et de l'hydrogène, à laquelle ils assignent la formule Pd^2H_4 , et qui correspond à un volume d'hydrogène égal à environ 600 fois le volume du métal. Cette combinaison, semblable aux alliages métalliques, a la propriété de dissoudre à son tour une assez grande quantité d'hydrogène.

D'après les mêmes savants, le potassium et le sodium absorbent l'hydrogène entre 200° et 400° et forment alors les composés K^2H et Na^2H qui peuvent dissoudre de l'hydrogène, comme le fait l'hydrure de palladium.

x 95. *Action réductrice de l'hydrogène.* — L'hydrogène, qui se combine si facilement à l'oxygène, peut, sous l'influence de la chaleur, enlever à un certain nombre d'oxydes métalliques soit tout, soit une partie seulement de leur oxygène.

La réduction est complète pour les oxydes des métaux des dernières sections, tels que les oxydes de cuivre et de plomb, ainsi que pour les oxydes de fer et de zinc. Avec l'oxyde de cuivre et un courant rapide d'hydrogène, la réduction est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière; quant à l'oxyde de fer, si celui que l'on emploie provient de la précipitation d'un de ses sels par une base, il donne un métal pulvérulent qui présente, par suite, une surface très grande sous un poids donné, et s'oxyde alors si facilement au contact de l'air qu'il y prend feu : le fer ainsi préparé est dit *fer pyrophorique*.

Les bioxydes de baryum et de manganèse ne cèdent à l'hydrogène

que la moitié de leur oxygène et se transforment en protoxydes.

Enfin la potasse, la soude, la chaux, l'alumine sont irréductibles par l'hydrogène.

L'hydrogène ne réduit qu'un petit nombre de sulfures; il ramène à l'état métallique ceux de mercure et d'antimoine.

Les chlorures, sauf ceux des métaux alcalins, alcalino-terreux et quelques autres, cèdent leur chlore à l'hydrogène; c'est le cas des chlorures de cuivre et d'argent.

Il faut toutefois remarquer qu'un certain nombre de ces réductions comportent la réaction inverse : ainsi l'oxyde de fer est réduit par l'hydrogène et ce dernier gaz se forme quand on fait passer de l'eau sur du fer chauffé au rouge; de même le chlorure de cuivre est réduit par l'hydrogène et le cuivre chauffé décompose faiblement l'acide chlorhydrique.

Ces réactions sont donc limitées et donnent lieu à des phénomènes d'équilibres chimiques. Si l'on chauffe du fer en présence d'une quantité limitée de vapeur d'eau, la réaction s'arrête quand le rapport de la quantité d'hydrogène libre à celle de la vapeur d'eau non décomposée a pris une certaine valeur. Le système étant partiellement hétérogène, l'état d'équilibre, à une température déterminée, ne correspond pas à une valeur fixe de la pression. Cependant, si l'on opère avec de la vapeur d'eau saturée, qui a une tension constante à une température donnée, la tension de l'hydrogène ne sera fonction que de la température; c'est un cas analogue à celui de l'hydrate de chlore (68). Si l'on opère dans un courant de vapeur d'eau, celui-ci entraîne l'hydrogène au fur et à mesure de sa formation; l'état d'équilibre ne peut plus être atteint et la transformation du fer en oxyde devient complète. De même, si l'on chauffe de l'oxyde de fer dans un courant d'hydrogène, la limite relative à l'eau ne peut être atteinte et la réduction est totale.

× 96. *Action physiologique.* — L'hydrogène n'est pas respirable, sans être pour cela vénéneux; l'asphyxie ne provient que du manque d'oxygène, car MM. Regnault et Reiset ont montré que les animaux peuvent vivre dans une atmosphère formée de $\frac{4}{13}$ d'oxygène et de $\frac{4}{5}$ d'hydrogène.

× 97. **Hydrogène naissant.** — L'hydrogène qui, à l'état libre, ne réagit sur la plupart des corps qu'à partir de 400° ou 500° produit facilement des réductions à la température ambiante si on l'emploie

à l'état naissant, c'est-à-dire si on le produit directement au contact du corps sur lequel il doit réagir (90). Ainsi, il transforme l'acide sulfureux en acide sulfhydrique, l'acide azotique en ammoniaque, les composés oxygénés de l'arsenic en arséniure d'hydrogène, les sels ferriques en sels ferreux.

×98. **Caractères de l'hydrogène.** — L'hydrogène est combustible et brûle avec une flamme d'un bleu pâle, qui donne un dépôt de rosée sur un corps froid. Si l'on opère cette combustion dans un eudiomètre, on constate que le gaz exige, pour brûler, la moitié de son volume d'oxygène.

Le seul gaz avec lequel ces caractères pourraient laisser confondre l'hydrogène est l'oxyde de carbone; mais celui-ci, en brûlant, donne de l'anhydride carbonique qui reste à l'état gazeux, et qui est facile à reconnaître au moyen de l'eau de chaux.

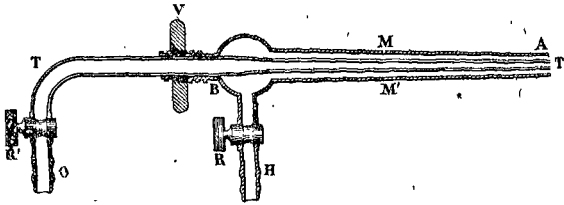
99. **Usages.** — Actuellement, on utilise surtout l'hydrogène pour gonfler les aérostats. Jusqu'à ces dernières années, on le préparait, dans ce but, soit par la décomposition de l'eau au moyen du fer à la température du rouge, soit par le fer et l'acide sulfurique. A l'établissement aérostatique de Chalais, on le prépare en décomposant, au moyen d'une machine dynamo-électrique, une solution aqueuse de soude caustique; l'oxygène obtenu simultanément est recueilli et comprimé dans des cylindres en acier; sous cette forme il est susceptible de quelques applications (183).

L'hydrogène est aussi quelquefois utilisé à la production d'une température élevée, résultant de sa combustion dans l'oxygène. La chaleur de formation de l'eau (celle-ci restant à l'état de vapeur) est de 58^{Cal} , 2, et, si cette quantité de chaleur était uniquement utilisée à échauffer la vapeur d'eau formée, le calcul montre que la vapeur prendrait une température de 6800° environ; mais cette valeur est bien éloignée du chiffre exact, car, pour l'établir, on suppose que la chaleur spécifique de la vapeur d'eau est indépendante de la température et que la vapeur n'est pas dissociée (§25). La température fournie par la combustion d'un mélange de 2^{vol} d'hydrogène et de 1^{vol} d'oxygène paraît être d'environ 2000° .

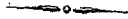
Pour produire cette température élevée, il faudrait bien se garder de préparer, à l'avance, le mélange gazeux dans un récipient et de l'enflammer dans un brûleur ordinaire : la vitesse d'inflammation de ce mélange est tellement considérable que la flamme rentrerait dans le récipient, en produisant une explosion des plus dangereuses. On emploie un chalumeau à gaz séparés. Cet appareil (*fig.* 29) se compose d'un manchon en cuivre MM' dont une extrémité A est en platine et l'autre B, légèrement conique, porte un pas de vis extérieur; dans l'axe de ce manchon s'engage un tube TT' avec bout de platine T', dont l'orifice est maintenu à une hauteur convenable dans la flamme par le serrage qu'exerce la virole V sur l'extrémité B du manchon. On amène l'hydrogène par la tubulure H, l'oxygène par la tubulure O, et l'on règle l'écoulement de ces deux gaz au moyen des robinets R et R'; la flamme est silencieuse quand les deux gaz sont en proportions convenables. Cet appareil ne présente aucun danger, puisque les deux gaz ne se mélangent qu'au moment de la combustion.

La température produite par ce chalumeau *oxydrique* permet de fondre le platine et de volatiliser l'or et l'argent. En dirigeant la flamme du chalumeau

Fig. 29.



sur un morceau de chaux ou de magnésie, ces oxydes prennent un éclat comparable à celui de la lumière électrique, et la lumière ainsi produite, ou *lumière Drummond*, est quelquefois utilisée dans les expériences d'Optique.



PREMIÈRE FAMILLE.

FLUOR.

$$Fl^2 = 22^{11}, 32.$$

$$Fl = 11^{11}, 16.$$

Poids atomique..... 19

Équivalent..... 19

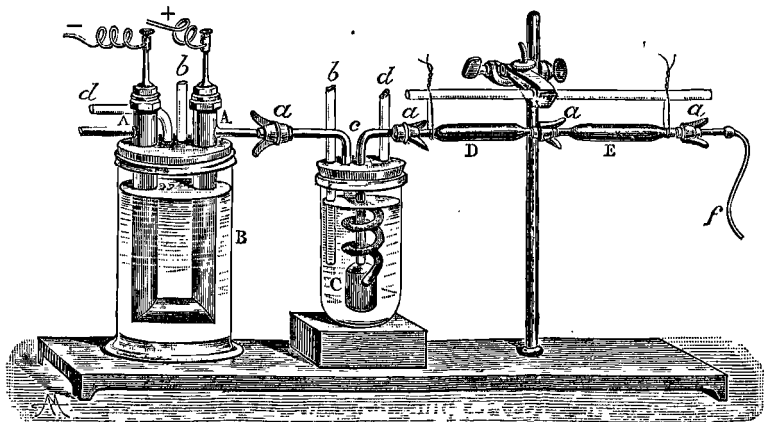
Historique. — Ampère, frappé des analogies qui existent entre les fluorures et les chlorures, entre l'acide fluorhydrique et l'acide chlorhydrique, avait émis l'hypothèse que l'acide fluorhydrique était formé par la combinaison de l'hydrogène avec un corps simple inconnu, le fluor. Un grand nombre de savants, Davy, les frères Knox, Louyet, cherchèrent, mais en vain, à isoler ce corps simple. En 1850, Fremy reprit l'étude de l'acide fluorhydrique et des fluorures; il soumit à l'électrolyse les fluorures de calcium et de potassium fondus, et, dans ces conditions, put observer, autour de l'électrode positive, un bouillonnement indiquant la mise en liberté d'un corps gazeux; mais l'attaque rapide de l'électrode, à cette température élevée, ne lui permit pas d'isoler le nouveau corps. Enfin, en 1886, M. Moissan, à la suite d'une série de recherches très étendues sur les composés du fluor, parvint à isoler ce corps simple et résolut ainsi l'un des problèmes les plus difficiles de la Chimie moderne.

100. **État naturel.** — Le fluor ne se rencontre dans la Nature que sous forme de fluorures; les plus importants sont la *fluorine* ou fluorure de calcium, puis la *cryolithe* ou fluorure double d'aluminium et de sodium ($Al^2Fl^6 + 6NaFl$).

* 101. **Préparation.** — Le fluor s'obtient par électrolyse d'une solution, dans l'acide fluorhydrique pur et anhydre, de fluorhydrate de fluorure de potassium bien desséché. M. Moissan, pour réaliser cette décomposition, a imaginé un appareil (*fig. 30*) qui se compose d'un tube de platine deux fois recourbé à angle droit, dans lequel se produit l'électrolyse, et de trois autres tubes de même métal, où le fluor se dépouille de l'acide fluorhydrique entraîné. Les deux extrémités du tube AA sont fermées par des bouchons à vis, formés d'un cylindre isolant de fluorine *a* (*fig. 31*), serti avec soin dans un cylindre creux de platine *b*, portant un pas de vis extérieur. Chaque cylindre de fluorine est traversé par une forte tige de platine *tt'* qui sert d'électrode et qui descend à peu près jusqu'au niveau de la

branche horizontale du tube. Enfin, pour obtenir une fermeture hermétique, on interpose, entre les rebords du bouchon et du tube, une bague de plomb *d* que des écrous permettent de serrer fortement.

Fig. 30.

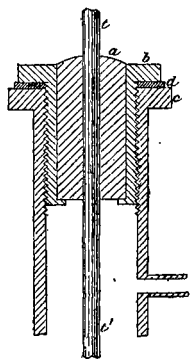


On verse dans cet appareil (*fig. 30*) la solution fluorhydrique de fluorure de potassium, de manière à le remplir jusqu'à une distance de 2^{cm} environ du tube abducteur, puis on place cet appareil à électrolyse dans un vase B, rempli de chlorure de méthyle maintenu en ébullition tranquille à -23° . Il suffit alors de relier les deux électrodes aux deux pôles d'une pile de 25 éléments Bunsen pour obtenir un dégagement régulier de fluor au pôle positif et d'hydrogène au pôle négatif.

Le fluor, qui se dégage par le tube *Ac*, entraîne toujours avec lui une certaine quantité d'acide fluorhydrique, et c'est pour l'en débarrasser que l'on dispose à la suite du tube à électrolyse un petit serpentín de platine *C*, maintenu à -50° environ dans un bain de chlorure de méthyle traversé par un courant d'air. Comme l'acide fluorhydrique bout à 19° , la presque totalité de ce composé se condense à l'état liquide au fond du serpentín; les traces d'acide fluorhydrique, que pourrait encore entraîner le gaz, sont retenues par du fluorure de sodium fondu, placé dans les deux tubes de platine *D* et *E*; ce fluorure de sodium se combine, à la température ordinaire, à l'acide

G. ET C.

Fig. 31.



8

fluorhydrique pour former un fluorhydrate de fluorure. Le fluor pur se dégage par le tube *f*.

Les différentes parties de l'appareil de purification sont réunies entre elles au moyen d'écrous et de vis de serrage *a* entre lesquelles sont écrasées des rondelles de plomb.

× 102. **Propriétés physiques.** — Le fluor est un gaz qui, regardé sous une épaisseur de 50^{cm}, possède une couleur jaune verdâtre, plus faible que celle du chlore sous la même épaisseur. Il a une odeur pénétrante, désagréable, rappelant celles de l'anhydride hypochloreux et du peroxyde d'azote. Sa densité est 1,266. M. Moissan n'a pu liquéfier le fluor à la température de -95° sous la pression atmosphérique.

× 103. **Propriétés chimiques.** — Par l'ensemble de ses propriétés, le fluor se présente comme étant, de tous les corps simples, celui qui possède les affinités les plus puissantes.

L'oxygène et l'azote paraissent être les seuls corps simples auxquels il ne se combine pas.

Il se combine à l'hydrogène, même dans l'obscurité. L'expérience se fait simplement en renversant le sens du courant dans l'appareil à électrolyse; l'hydrogène se dégage dans une atmosphère de fluor et réciproquement, de sorte que, au bout de peu de temps, la combinaison des deux gaz se produit avec détonation.

Le brome en vapeur, l'iode, le soufre, le phosphore, l'arsenic, se combinent au fluor avec dégagement de chaleur et de lumière.

Le carbone, que le chlore n'attaque à aucune température, se combine facilement au fluor; à la température ordinaire, le noir de fumée et le charbon de bois en poudre s'enflamment au contact de ce gaz; le graphite ne s'y combine qu'à la température du rouge.

Le silicium cristallisé et le bore adamantin de Deville, projetés dans une atmosphère de fluor, deviennent de suite incandescents et se transforment en fluorures.

Avec les métaux, les combinaisons sont, en général, moins vives : les métaux alcalins et alcalino-terreux sont les seuls qui prennent feu dans le fluor à la température ordinaire; pour les autres, il faut chauffer légèrement. L'or et le platine ne sont attaqués qu'au rouge sombre.

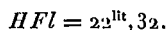
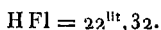
Le fluor attaque, avec la plus grande facilité, la plupart des corps composés : la réaction est particulièrement nette pour ceux d'entre

eux qui contiennent de l'hydrogène. Ainsi, les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique gazeux prennent feu au contact du fluor; il se produit de l'acide fluorhydrique et, suivant les proportions employées, le métalloïde est mis en liberté ou reste combiné avec le fluor. L'eau est décomposée à la température ordinaire : il y a formation d'acide fluorhydrique et d'oxygène ozonisé; lorsque la quantité d'eau est très petite et se trouve en présence d'un grand excès de fluor, l'ozone est assez concentré pour apparaître avec sa belle couleur bleue, même sous une faible épaisseur.

COMBINAISON DU FLUOR AVEC L'HYDROGÈNE.

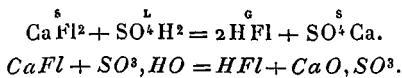
Le fluor ne forme avec l'hydrogène qu'une seule combinaison, l'acide fluorhydrique.

ACIDE FLUORHYDRIQUE.

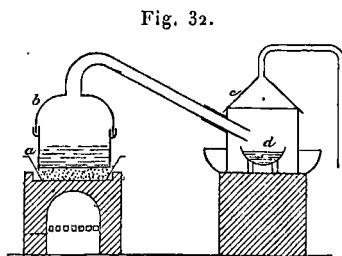


Historique. — La propriété que possède l'acide fluorhydrique d'attaquer le verre était déjà connue au xvii^e siècle; mais c'est seulement en 1771 que Scheele établit que le gaz obtenu en traitant la fluorine par l'acide sulfurique était un acide particulier auquel il donna le nom d'*acide fluorique*. Ampère et Davy ayant, plus tard, démontré que cet acide ne renfermait pas d'oxygène et présentait de grandes analogies avec l'acide chlorhydrique, on lui donna le nom d'*acide fluorhydrique*.

104. Préparation. — La préparation de cet acide est tout à fait analogue à celle de l'acide chlorhydrique : la méthode consiste à décomposer un fluorure par l'acide sulfurique; celui que l'on emploie généralement est le fluorure de calcium naturel ou fluorine.



On pulvérise la fluorine, on la délaye dans l'acide sulfurique concentré et l'on introduit le tout dans une cornue en plomb, qui peut être chauffée sur un bain de sable. La cornue (*fig. 32*) se compose de deux pièces : l'une *a* reçoit le mélange, l'autre *b* forme le dôme et s'adapte sur la première au moyen d'un lut. Le col de la cornue



s'engage dans un récipient en plomb *c*, à l'intérieur duquel est placée une capsule en platine *d* contenant de l'eau. On prolonge le courant gazeux jusqu'à ce que le liquide obtenu fume fortement à l'air. L'acide, ainsi préparé dans l'industrie, est généralement conservé dans des bouteilles en gutta-percha.

105. Impuretés et purification de l'acide du commerce. — L'acide fluorhydrique commercial, préparé comme nous venons de l'indiquer, est loin d'être pur. Le fluorure de calcium renferme toujours des quantités plus ou moins grandes de silice; dans la préparation, celle-ci se trouve transformée en fluorure de silicium qui, au contact de l'eau, donne de l'acide hydrofluosilicique (574). Dans la fluorine se trouvent souvent des chlorures qui donnent de l'acide chlorhydrique. Enfin le plomb est légèrement attaqué par l'acide sulfurique avec formation d'acide sulfureux, que l'on retrouve dans le liquide acide en même temps qu'un peu d'acide sulfurique entraîné mécaniquement. Fremy, dans ses recherches sur l'acide fluorhydrique, a indiqué le procédé suivant pour purifier cet acide brut et en retirer l'acide fluorhydrique anhydre.

On divise en deux volumes égaux l'acide que l'on veut purifier; l'un de ces volumes est saturé de carbonate de potassium de façon à transformer l'acide en fluorure neutre de potassium $\text{KF}l$, puis on y ajoute l'autre moitié de la solution d'acide fluorhydrique qui, renfermant la même quantité d'acide, se combine au fluorure neutre pour donner du fluorhydrate de fluorure de potassium $\text{KF}l$, $\text{HF}l$. Dans cette opération, l'acide hydrofluosilicique s'est précipité à l'état d'hydrofluosilicate de potassium insoluble, que l'on sépare par filtration; quant aux acides chlorhydrique, sulfureux et sulfurique, ils restent dissous sous forme de sels de potassium avec le fluorhydrate de fluorure de potassium. On évapore la liqueur claire et, par refroidissement, elle laisse déposer le fluorhydrate de fluorure en beaux cristaux cubiques, que l'on débarrasse des sels étrangers par une ou deux cristallisations.

Ce fluorhydrate de fluorure a la propriété de se dédoubler, sous l'influence de la chaleur, en fluorure de potassium et acide fluorhydrique. Si l'on a besoin d'une solution d'acide pur, on introduit ces cristaux dans une cornue de platine, pour les y décomposer par la chaleur, et l'on reçoit le gaz dans un récipient de même métal contenant de l'eau. Si, au contraire, on veut obtenir de l'acide anhydre, on dessèche soigneusement les cristaux avant de les introduire dans la cornue de platine, puis l'on condense le gaz dans un récipient de même métal, bien desséché et entouré d'un mélange réfrigérant. Cet acide pur doit être conservé dans une bouteille d'argent ou de platine, car la gutta-percha est attaquée à la longue par l'acide fluorhydrique.

106. Propriétés physiques. — L'acide fluorhydrique anhydre est un liquide incolore, qui bout à $19^{\circ},5$ et se solidifie à -102° . Sa densité à 15° est $0,988$. Il est très soluble dans l'eau et répand d'épaisses fumées blanches au contact de l'air humide. La dissolution de l'acide anhydre dans l'eau est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur.

107. Propriétés chimiques. — L'acide fluorhydrique est sans action sur tous les métalloïdes. Il n'attaque ni l'argent, ni l'or, ni le platine, mais il est décomposé par les métaux communs à une température peu élevée.

L'acide fluorhydrique dissout presque tous les oxydes en les transformant en fluorures, et possède une grande tendance à s'unir avec ces derniers pour donner des fluorhydrates de fluorures.

Une des propriétés les plus importantes de l'acide fluorhydrique est l'action qu'il exerce sur la silice et les silicates; ces corps sont rapidement attaqués avec dégagement de fluorure de silicium (573) et la gravure sur verre n'est qu'une application de cette propriété.

Les vapeurs d'acide fluorhydrique sont dangereuses à respirer : elles attaquent vivement les organes respiratoires. Quant au liquide lui-même, on ne doit le manier qu'avec de grandes précautions, car il produit sur la peau des brûlures très douloureuses.

108. Composition. — Gore a démontré, par l'expérience suivante, que la composition de l'acide fluorhydrique était analogue à celle de l'acide chlorhydrique. Il a chauffé, dans un tube de platine, un volume déterminé d'hydrogène avec du fluorure d'argent, et il a ainsi obtenu un volume d'acide fluorhydrique double de celui de l'hydrogène employé (1). Nous verrons, à propos de l'acide chlorhydrique (137), comment on peut déduire de ce résultat que le volume du fluor est égal à celui de l'hydrogène et que, par suite, l'acide fluorhydrique est formé de volumes égaux de fluor et d'hydrogène unis sans condensation.

109. Caractères de l'acide fluorhydrique et des fluorures. — Les fluorures sont, en général, solubles dans l'eau; cependant les fluorures alcalino-terreux ainsi que ceux de plomb et de cuivre sont insolubles.

Les fluorures présentent certaines analogies avec les chlorures, mais s'en distinguent par les propriétés suivantes : l'acide sulfurique les décompose avec mise en liberté d'acide fluorhydrique qui attaque le verre; l'azotate d'argent ne précipite pas les fluorures solubles, tandis que le chlorure de baryum donne avec eux un précipité de fluorure de baryum.

Enfin, chauffés avec de l'acide sulfurique et de la silice, les fluorures donnent du fluorure de silicium qui, au contact de l'eau, forme un précipité de silice (574).

(1) Le volume de l'acide fluorhydrique était mesuré, sur le mercure, dans une éprouvette en verre que l'acide fluorhydrique n'attaque pas lorsqu'il est *parfaitement* anhydre.

110. Usages. — L'acide fluorhydrique est surtout employé pour la gravure sur verre. Pour obtenir cette gravure, on recouvre le verre d'un vernis, formé de cire jaune et d'essence de térébenthine, puis on dessine sur ce vernis de manière à mettre à nu la surface du verre; on verse ensuite sur l'enduit de l'acide fluorhydrique étendu, ou bien on place l'objet au-dessus d'un vase contenant un mélange de fluorure de calcium et d'acide sulfurique. Quand l'attaque est terminée, on chauffe légèrement le verre pour faire fondre la cire, puis on achève de le nettoyer avec de l'essence. Si l'on a employé de l'acide liquide, le verre est attaqué uniformément et le dessin est transparent; avec l'acide gazeux, le verre est attaqué moins régulièrement, le dessin est mat et, par suite, plus apparent.

CHLORE.

$$\text{Cl}^2 = 22^{\text{lit}}, 32.$$

$$\text{Cl} = 11^{\text{lit}}, 16.$$

Poids atomique..... 35,5

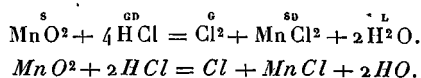
Équivalent..... 35,5

Historique. — Le chlore a été découvert par Scheele (1774) en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse. Un peu plus tard, Berthollet montra que la solution aqueuse de chlore laisse dégager de l'oxygène, quand on l'expose à la lumière solaire; il en conclut que ce corps devait être regardé comme une combinaison d'acide chlorhydrique (*muriatique*) et d'oxygène et proposa, pour lui, le nom d'*acide muriatique oxygéné*. Cette opinion prévalut jusqu'en 1810, époque à laquelle Gay-Lussac et Thenard en France, Humphry Davy en Angleterre, démontrèrent que ce gaz était irréductible par le charbon et les métaux. La nature simple de ce corps fut bientôt admise par tous les chimistes, et Gay-Lussac lui donna le nom de *chlore*, en raison de sa couleur.

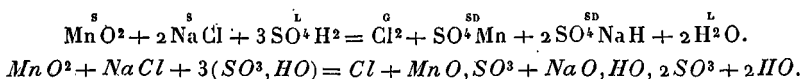
× 111. **État naturel.** — Le chlore ne se rencontre pas, à l'état libre, dans la Nature; mais ses combinaisons avec le potassium, le sodium et le magnésium y sont abondamment répandues; ces chlorures forment la majeure partie du résidu solide, que laisse l'eau de mer par évaporation.

× 112. **Préparation.** — Le chlore se prépare aujourd'hui encore, dans les laboratoires, par le procédé qu'indiquait Scheele il y a plus d'un siècle. On introduit dans un ballon le bioxyde de manganèse en petits fragments et on le recouvre d'acide chlorhydrique du commerce. La réaction commence à la température ambiante, le chlore se dégage et le liquide prend une coloration brune; quand le dégagement se ralentit, on l'active en chauffant légèrement, puis, si l'on va jusqu'à l'ébullition, le liquide se décolore. La coloration brune observée tout d'abord a été attribuée par Nicklès à la formation d'un perchlore de manganèse peu stable qui se détruirait ensuite en

donnant du chlore et du protochlorure; d'après M. Berthelot, ce serait une combinaison, également très instable, de perchlorure de manganèse et d'acide chlorhydrique. Quoi qu'il en soit, la réaction finale se trouve exprimée par la formule suivante :



Ce procédé ne fournit que la moitié du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique, l'autre moitié passant à l'état de chlorure de manganèse. Berthollet, pour éviter cette perte de chlore, avait proposé de remplacer l'acide chlorhydrique par les substances employées dans sa préparation, c'est-à-dire par un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique. Dans ces conditions, le chlorure de manganèse ne peut plus subsister et se convertit en sulfate.



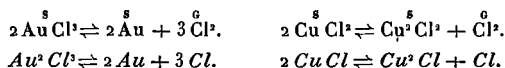
Mais, si l'on économise ainsi de l'acide chlorhydrique, on consomme de l'acide sulfurique et comme le prix de ce dernier est plus élevé que celui de l'acide chlorhydrique, c'est toujours le procédé de Scheele que l'on suit dans les laboratoires. Cette réaction est cependant intéressante au point de vue des analogies que présente le chlore avec le brome et l'iode, car c'est, en général, par un procédé semblable que l'on extrait ces corps des bromures et des iodures (143, 159).

Le chlore, ainsi préparé, entraîne avec lui une certaine quantité d'acide chlorhydrique, dont on le débarrasse en lui faisant traverser un flacon laveur renfermant de l'eau; il contient aussi de la vapeur d'eau qu'on élimine au moyen d'un second flacon laveur, contenant de l'acide sulfurique concentré. Il renferme, en outre, un peu d'anhydride carbonique provenant du carbonate de calcium, qui accompagne le bioxyde de manganèse naturel; ce gaz ne peut être séparé, mais il ne gêne pas pour la plupart des réactions auxquelles le chlore est employé.

On ne peut recueillir le chlore sur le mercure avec lequel il se combine; on met à profit sa grande densité en amenant le gaz desséché, au fond d'un flacon bien sec; l'air se trouve déplacé peu à peu et l'on arrête l'opération quand le flacon a pris, dans toutes ses parties, la teinte caractéristique du chlore.

×143. Réactions diverses donnant du chlore. — On obtient du chlore en

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



La décomposition de ces chlorures sous l'action de la chaleur rapproche le chlore et les chlorures du cyanogène et des cyanures (552).

Le chlore se produit encore quand on traite, par l'acide chlorhydrique, un grand nombre de peroxydes : l'acide chlorique (225), l'acide chromique (133), le bioxyde de plomb.⁵³ Enfin, la décomposition de l'acide chlorhydrique et des chlorures sous l'influence de l'oxygène est utilisée industriellement pour la préparation du chlore (procédés Deacon, Weldon-Péchiney, Schloësing).

× 114. **Procédés industriels.** — Le chlore est préparé en grandes quantités dans l'industrie, principalement pour la fabrication des chlorures décolorants et désinfectants, et, pendant longtemps, les industriels se sont adressés uniquement au procédé de Scheele pour sa préparation. Mais, la consommation de ces chlorures devenant de plus en plus considérable, on pouvait craindre que les gisements de *pyrolusite* (bioxyde de manganèse) ne s'appauvrissent et que, par conséquent, le prix de cette matière première ne vînt à augmenter. L'industrie s'est alors préoccupée de rechercher de nouveaux procédés permettant soit de se passer du bioxyde de manganèse, soit de régénérer ce bioxyde en partant du chlorure de manganèse, résidu de la réaction précédemment décrite. Les brevets, qui ont été pris dans ce but, sont trop nombreux pour que nous voulions les analyser ici; nous ne nous occuperons que des deux procédés actuellement usités dans la plupart des usines du continent : le *procédé Weldon* ou procédé de régénération du bioxyde de manganèse, et le *procédé Deacon* ou procédé de préparation du chlore sans bioxyde de manganèse. Nous dirons ensuite quelques mots du *procédé Weldon-Péchiney* et du *procédé Schloësing* qui, sans être aussi répandus que les premiers, n'en fournissent pas moins du chlore dans des conditions avantageuses et paraissent susceptibles d'entrer en lutte avec les deux précédents.

Le procédé Weldon ne conduit pas à une régénération *intégrale* du bioxyde, de sorte que le procédé de Scheele n'est pas complètement abandonné dans l'industrie, et nous devons alors indiquer sommairement les appareils employés pour ce procédé.

Dans les petites fabriques, on emploie des bonbonnes en grès

(fig. 33) d'une capacité de 100^{lit} à 200^{lit}, munies de trois tubulures. Une tubulure centrale, d'assez fort diamètre, livre passage à un cylindre A, percé de trous latéralement, et dans lequel on introduit le bioxyde naturel en fragments; elle peut être fermée au moyen d'un couvercle de poterie enduit d'un lut argileux. L'une des tubulures latérales plus étroites B sert à l'introduction de l'acide et au siphonnage du chlorure de manganèse, résidu de l'opération, l'autre C au dégagement du gaz. On place ces bonbonnes sur deux rangées parallèles dans un cuvier en bois doublé de plomb, qui contient de l'eau, chauffée à l'aide d'un courant de vapeur.

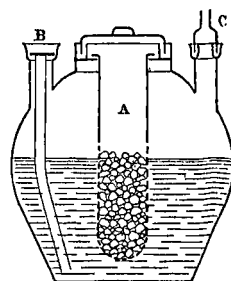
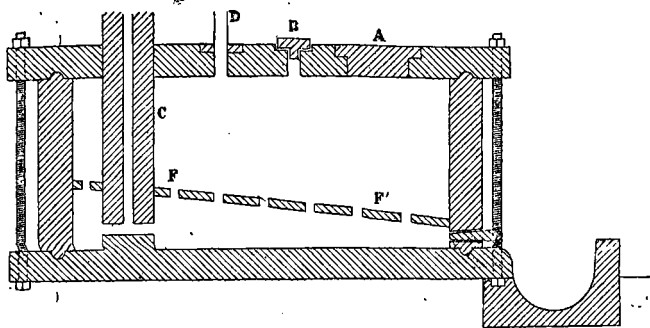


Fig. 33.

Les usines importantes se servent de la pierre à chlore. Cet appareil (fig. 34) se compose de six grandes dalles en pierre siliceuse, assemblées au moyen de boudins en caoutchouc enduits d'un mastic argileux, et maintenues à l'extérieur par des tirants en fer. Il a la

Fig. 34.



forme d'une caisse rectangulaire de plusieurs mètres cubes de capacité. A une petite distance du fond, se trouve un faux fond légèrement incliné FF', formé par une série de dalles étroites, parallèles et non jointives, sur lequel on place la pyrolusite concassée. Un cylindre de pierre creux C amène un courant de vapeur d'eau dans l'acide; le gaz s'échappe par la tubulure D. Dans cet appareil, comme dans la bonbonne, le bioxyde ne repose pas sur le fond même du récipient: sans cette précaution, le chlorure formé, plus dense que l'acide chlorhydrique, recouvrirait bientôt ce bioxyde et empêcherait le contact de l'acide.

La pierre à chlore donne un moins bon rendement en chlore que la bonbonne, parce que l'acide y est rapidement dilué par le courant de vapeur d'eau et que le bioxyde naturel est difficilement attaqué par l'acide étendu; en revanche, elle exige une main-d'œuvre beaucoup moins considérable.

× 115. *Procédé Weldon.* — Les premiers essais de régénération du bioxyde de manganèse sont dus à Bing's et Macqueen. En 1862, ils proposèrent de traiter par la chaux le résidu de la préparation du chlore, de façon à obtenir un précipité de protoxyde de manganèse hydraté; celui-ci était ensuite transformé en oxydes plus riches en oxygène, au moyen d'un courant d'air surchauffé, barbotant dans le liquide qui tenait en suspension le protoxyde précipité. Il se forme, dans ces conditions, un mélange de sesquioxyde de manganèse Mn^2O^3 et d'oxyde brun Mn^3O^4 ; mais ces deux corps ne s'attaquent que difficilement par l'acide chlorhydrique et, en tout cas, donnent moins de chlore, à poids égal, que le bioxyde, de sorte que cette opération n'est pas suffisamment rémunératrice.

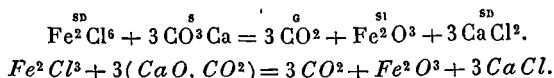
La découverte de Weldon (1868) repose sur l'emploi d'un excès de chaux pour effectuer la précipitation; en présence de cet excès de chaux, le courant d'air, au lieu de transformer le protoxyde de manganèse en sesquioxyde ou manganite de manganèse, lui fait subir une oxydation plus profonde. On obtient alors un manganite de calcium qui, *pratiquement*, n'exige pas plus d'acide chlorhydrique que le bioxyde naturel, pour donner la même quantité de chlore, parce qu'il est plus facilement attaqué par l'acide dilué.

Dans la pratique, on opère de la façon suivante :

Le résidu de la préparation du chlore par le procédé de Scheele est formé par une solution étendue d'acide chlorhydrique, riche en chlorure de manganèse et renfermant de petites quantités de chlorures de calcium, de fer, d'aluminium et de silicium. Ce liquide est amené dans de grandes citernes en maçonnerie dans lesquelles se meut un agitateur mécanique et où on le sature de carbonate de calcium (1). Ce carbonate neutralise l'acide chlorhydrique, puis il réagit sur les chlorures de fer, d'aluminium et de silicium : il se dégage de l'anhydride carbonique et les oxydes de fer et d'aluminium ainsi que la

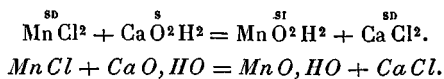
(1) Ce carbonate pourrait être remplacé par de la chaux, mais il a l'avantage de coûter moins cher.

silice se précipitent.



On obtient ainsi un liquide qui ne renferme plus en dissolution que du chlorure de manganèse et du chlorure de calcium. Au moyen de pompes, on amène ce liquide dans de grands bacs en tôle, nommés *clarificateurs*, où les matières insolubles se déposent. Le liquide clair surnageant est envoyé à l'*oxydeur* et le dépôt est introduit dans une série de filtres-presses, qui donnent un liquide que l'on réunit au précédent.

L'*oxydeur* est formé par une grande cuve cylindrique en tôle, au fond de laquelle aboutissent deux tuyaux, l'un amenant de la vapeur, l'autre un courant d'air, fourni par de fortes machines soufflantes. On introduit dans cet appareil le mélange de chlorures de manganèse et de calcium, on chauffe à 50° au moyen de la vapeur et l'on ajoute un lait de chaux, renfermant une fois et demie environ la chaux nécessaire à la précipitation du protoxyde de manganèse; il se forme du protoxyde de manganèse hydraté et du chlorure de calcium.



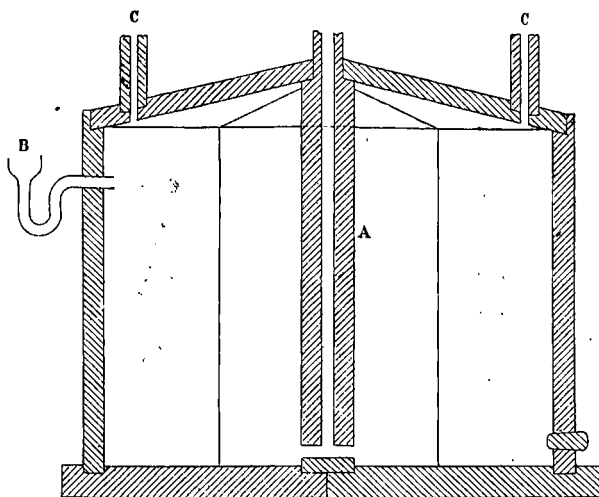
Quand l'oxyde de manganèse est précipité, on insuffle dans le mélange un courant d'air pendant six à sept heures; en présence de l'excès de chaux et de l'oxygène de l'air, l'oxyde de manganèse hydraté se convertit en manganite de calcium. *M. J. B.*

Après cette oxydation, il reste toujours une certaine quantité de chaux qui n'a pas été transformée en manganite et qui consommerait inutilement de l'acide chlorhydrique pour fournir du chlorure de calcium sans dégagement de chlore; aussi, quand l'oxydation est presque terminée, ajoute-t-on dans l'*oxydeur*, comme *liqueur de correction*, une certaine quantité de la solution de chlorure de manganèse sortant du clarificateur; la chaux est alors transformée en chlorure de calcium et le protoxyde de manganèse qui en résulte est converti, à son tour, en oxyde supérieur par le courant d'air.

Ce liquide est abandonné au repos, pendant quelques heures, dans des bacs rectangulaires où le manganite forme un dépôt boueux, que l'on envoie dans les *stills*. Les *stills* sont de grands récipients prismatiques (*fig. 35*) à section octogonale, en lave de Volvic, dont les

parois sont assemblées de la même manière que celles de la pierre à chlore. Un cylindre central en pierre A amène la vapeur de chauffage ; l'acide et le manganite sont introduits par un entonnoir à siphon B fixé dans la paroi, le gaz se dégage par des tubes CC qui partent du plafond.

Fig. 35.



La décomposition du manganite dans ces stills fournit, comme résidu, une solution de chlorures de calcium et de manganèse, qui est utilisée à nouveau pour la préparation du manganite.

* 116. *Procédé Deacon.* — Dans ce procédé, le chlore est obtenu, d'une manière continue, par la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'oxygène de l'air.

Le chlore étant susceptible de décomposer la vapeur d'eau dans les conditions mêmes où l'oxygène décompose l'acide chlorhydrique, on a affaire à un phénomène d'équilibre chimique. Comme dans toutes les réactions du même ordre, l'état d'équilibre dépend de la température, toute élévation de température tendant à augmenter la proportion du système qui absorbe de la chaleur, et inversement (55).

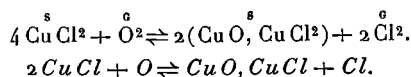
Or, le passage du système $\text{Cl}^2 + \text{H}^2\text{O}$ au système $2\text{HCl} + \text{O}$ absorbe de la chaleur et, par suite, c'est en opérant à température aussi basse que possible, que l'on obtiendra le meilleur rendement en chlore dans cette réaction.

La décomposition de l'acide chlorhydrique par l'oxygène ne s'effectue guère au-dessous de 800° et, à cette température, la propor-

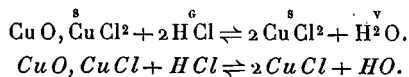
tion de chlore mis en liberté est trop faible pour que la réaction puisse être utilisée d'une manière avantageuse. Mais si, au lieu de faire réagir l'acide chlorhydrique seul sur l'oxygène, on opère en présence de certains chlorures, la réaction peut se produire à plus basse température et le rendement en chlore se trouve alors augmenté.

C'est le chlorure de cuivre qui, jusqu'à présent, a fourni le meilleur résultat. En présence de ce sel, la décomposition se produit entre 440° et 450° et l'on obtient un état d'équilibre correspondant à une décomposition permanente de 60 à 80 pour 100 du gaz chlorhydrique, tandis qu'à 800°, sans intervention d'un chlorure, la décomposition est infiniment moindre.

Le rôle du chlorure de cuivre, dans ce procédé, n'est pas une simple action de présence. Ce chlorure cuivrique, chauffé dans un courant d'air, laisse dégager la moitié de son chlore et se transforme en oxychlorure.



L'oxychlorure est, à son tour, ramené à l'état de chlorure, par l'acide chlorhydrique.



On se trouve alors en présence d'un cycle fermé de réactions qui explique comment une très petite quantité de chlorure cuivrique peut servir à la production d'énormes quantités de chlore.

Les réactions que nous venons d'indiquer n'ont pas lieu intégralement, car le cycle de réactions inverses est possible : le chlore décompose l'oxychlorure avec mise en liberté d'oxygène et régénération du chlorure; l'eau donne, avec ce dernier, de l'oxychlorure et de l'acide chlorhydrique. Il s'établit alors entre ces quatre réactions un équilibre semblable à celui que l'on observe, sans intervention des sels de cuivre, entre l'acide chlorhydrique, l'oxygène, le chlore et l'eau.

L'appareil Deacon proprement dit est en relation directe avec un four, où s'opère la décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique; l'acide chlorhydrique provenant de la cuvette (131) est seul utilisé dans cette opération (1). Cet acide chlorhydrique, mé-

(1) Le gaz provenant de la calcine renferme toujours de l'acide sulfureux et de

langé de l'air nécessaire à la réaction, traverse d'abord de longs tuyaux où, par refroidissement, sa vapeur d'eau se condense en un liquide saturé d'acide qui pourra être utilisé de différentes manières. L'acide chlorhydrique gazeux, dépouillé de vapeur d'eau, est alors amené dans le *surchauffeur*; celui-ci se compose d'une série de tuyaux de fonte disposés en jeux d'orgue et renfermés dans une chambre en maçonnerie chauffée par un foyer spécial; l'acide y prend progressivement la température de 400° et passe de là dans le *décomposeur*. Cet appareil est formé d'un cylindre en fonte disposé au milieu d'une autre chambre en maçonnerie; il est rempli de briques concassées, imprégnées d'une solution de chlorure de cuivre. La chaleur que dégagent les réactions précédemment indiquées en maintient la température à 440°-450°.

À la sortie du décomposeur, les gaz, formés d'acide chlorhydrique non décomposé, de chlore, de vapeur d'eau, d'oxygène et d'azote, sont amenés dans une série de condenseurs analogues à ceux utilisés pour la condensation de l'acide chlorhydrique des fours à sulfate; le gaz s'y refroidit, se dépouille partiellement de vapeur d'eau et abandonne, à l'état de dissolution, l'acide non décomposé (1).

Le gaz, qui s'échappe par le haut du condenseur, renferme de 5 à 12 pour 100 de chlore et est employé tel quel pour la fabrication du chlorure de chaux liquide ou des chlorates; pour le chlorure de chaux sec, il faut le faire passer préalablement dans une tour desséchante, analogue à celles de Glover ou de Gay-Lussac (284), et dans laquelle coule de l'acide sulfurique concentré.

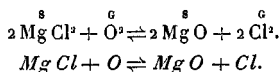
Ce procédé, qui n'avait pas donné, au début, tout ce que l'on pouvait en attendre, fonctionne aujourd'hui régulièrement dans un grand nombre d'usines. Bien qu'il exige de l'acide chlorhydrique assez pur, bien qu'il donne comme résidu un acide chlorhydrique faible, il présente une supériorité incontestable sur le procédé Weldon. Ce dernier, en effet, consomme environ deux fois et demie plus d'acide chlorhydrique que le Deacon et semble appelé à disparaître

l'acide sulfurique. Or ce dernier, et par conséquent le premier, est un des corps les plus nuisibles au bon fonctionnement de l'opération. Il a pour effet de diminuer la porosité des briques du *décomposeur* par suite de la sulfatation des bases, telles que la chaux, l'alumine, l'oxyde de fer, qu'elles contiennent. Aujourd'hui, on utilise cependant, dans certaines usines, les gaz de la calcine en les faisant d'abord passer dans un four Hargreaves à sulfate de sodium (132) après addition d'une certaine quantité d'air.

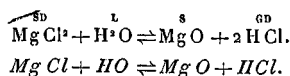
(1) Cette dissolution qui marque 17° à 18° B. a peu d'emplois dans l'industrie; aussi, dans un grand nombre d'usines, conserve-t-on, à côté de l'appareil Deacon, un appareil Weldon qui en utilise les résidus acides.

dans un avenir plus ou moins rapproché. De l'avis même de Weldon, le procédé auquel il a donné son nom est « un procédé *barbare*, qui répondait suffisamment aux besoins de l'époque, alors qu'on n'attribuait aucune valeur à l'acide chlorhydrique et que les deux problèmes, dont la solution s'imposait, consistaient à diminuer le prix de revient du manganèse et à éviter l'écoulement dans les rivières du résidu de la préparation du chlore. Mais ce procédé ne permet plus la fabrication du chlorure de chaux à bon marché, aujourd'hui que l'acide chlorhydrique a acquis une valeur telle qu'il représente une plus grande valeur dans le prix du chlorure que tous les autres frais de fabrication ensemble. »

117. *Procédé Weldon-Péchiney.* — Ce procédé est basé sur l'action décomposante qu'exerce l'oxygène, à la température du rouge, sur le chlorure de magnésium.

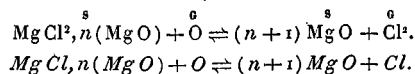


Le chlorure de magnésium hydraté $\text{Mg Cl}^2 + 6 \text{H}^2 \text{O}$ se rencontre en grande abondance dans les eaux mères des marais salants, et il constitue un résidu de l'extraction du chlorure de potassium des mines de Stassfurt; quand on le soumet à l'action de la chaleur, dans le but de le déshydrater, à partir d'une certaine concentration, il se décompose et perd de l'acide chlorhydrique.



Cette décomposition du chlorure de magnésium par l'eau et la transformation de la magnésie en chlorure de magnésium par l'acide chlorhydrique constituent un phénomène d'équilibre chimique. Comme dans toutes les réactions du même genre, on s'opposera à la décomposition du chlorure de magnésium par l'eau en opérant en présence de l'un des produits de décomposition, magnésie ou acide chlorhydrique.

Dans ce procédé, on effectue l'évaporation de la solution saline en présence de magnésie; celle-ci se combine au chlorure pour donner un oxychlorure, indécomposable par l'eau, et qui se comporte vis-à-vis de l'oxygène comme le chlorure anhydre.



Cet oxychlorure de magnésium, divisé en fragments de la grosseur d'une noix, est introduit dans des fours spéciaux, où il est porté à une haute température dans un courant d'air; on obtient ainsi, comme dans le procédé Deacon, un mélange de chlore, d'azote et d'air.

Le principal inconvénient de ce procédé est de nécessiter une température très élevée pour la décomposition de l'oxychlorure, d'où résultent des frais considérables pour l'entretien de l'appareil.

118. *Procédé Schläsing.* — Ce procédé repose, comme le précédent, sur

la décomposition du chlorure de magnésium par l'air atmosphérique. Seulement, tandis que, dans le procédé Weldon-Péchiney, on empêche la décomposition du chlorure de magnésium par l'eau en effectuant l'évaporation en présence de magnésie, on évite ici cette décomposition en opérant dans une atmosphère d'acide chlorhydrique. Le procédé a, sur le précédent, l'avantage d'exiger une dépense de combustible beaucoup moindre; depuis sa découverte, il fonctionne régulièrement dans une fabrique anglaise de soude à l'ammoniaque.

▷ 119. Les procédés Weldon et Deacon sont des annexes de la fabrication de la soude (1) par le procédé Leblanc, et en sont, à l'heure actuelle, la principale raison d'être; mais aujourd'hui, où le procédé à l'ammoniaque se répand de plus en plus, il y aurait grand intérêt, pour les industriels qui exploitent ce procédé, à y joindre un procédé de préparation du chlore n'exigeant pas l'emploi d'acide chlorhydrique. Le procédé Weldon-Péchiney ou, mieux encore, le procédé Schløsing semble tout indiqué, la magnésie qu'il fournit comme résidu étant utilisée à la place de la chaux pour régénérer l'ammoniaque du chlorhydrate d'ammoniaque.

Ces mêmes procédés paraissent également destinés à servir un jour à l'extraction du chlore de la solution concentrée de chlorure de magnésium que l'on obtient à Stassfurt, comme résidu de l'extraction des sels de potassium.

120. Propriétés physiques. — Le chlore est un gaz jaune verdâtre, d'une odeur irritante; respiré, même en petites quantités, il provoque une toux douloureuse, qui peut être suivie de crachements de sang, si l'inhalation en a été un peu prolongée. Sa densité, prise par rapport à l'air à 0° et à la pression de 76^{cm}, est 2,489; sous la même pression, elle conserve à peu près la même valeur jusqu'à 600°; mais, à partir de cette température, elle diminue pour devenir égale à 2,36, à une température voisine de 1500° (74). Un litre de chlore, à 0° et 76^{cm}, pèse 3^{gr}, 218.

Le chlore est facile à liquéfier : à 0°, il suffit d'une pression de 6^{atm}; sous la pression atmosphérique, il faut le refroidir à — 40°.

(1) Rappelons ici que le carbonate de sodium, désigné dans le commerce sous le nom de *soude*, se prépare actuellement par deux procédés : le procédé Leblanc et le procédé à l'ammoniaque; dans les deux cas, la matière première est le chlorure de sodium.

Dans le procédé Leblanc, on transforme d'abord le chlorure en sulfate par l'action de l'acide sulfurique, puis on décompose le sulfate par un mélange de charbon et de carbonate de calcium.

Dans le procédé à l'ammoniaque, on décompose directement le chlorure de sodium par le bicarbonate d'ammoniaque et l'on obtient ainsi du bicarbonate de sodium et du chlorhydrate d'ammoniaque. Le bicarbonate de sodium, soumis à l'action de la chaleur, se dédouble en carbonate et anhydride carbonique, lequel sert à transformer, en bicarbonate, l'ammoniaque provenant de l'action de la chaux sur le chlorhydrate d'ammoniaque.

Cette liquéfaction peut être réalisée au moyen du tube de Faraday (84), en y introduisant des cristaux d'hydrate de chlore préalablement pressés entre deux feuilles de papier non collé; mais on obtient plus facilement le chlore liquide en faisant passer un courant de ce gaz dans un tube, refroidi par du chlorure de méthyle soumis à une évaporation rapide dans un courant d'air. Le liquide ainsi obtenu possède une couleur jaune d'or; il est très mobile, bout à -34° et se solidifie à -102° .

Le chlore se dissout dans l'eau et cette solution, désignée sous le nom d'*eau de chlore*, se prépare dans les laboratoires au moyen de l'appareil de Woolf. Quand on effectue cette dissolution à une température comprise entre 0° et 9° , on voit, au bout de peu de temps, se déposer du liquide un corps cristallisé répondant à la formule ~~$\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$~~ . A partir de ce moment, si l'on continue à faire passer le courant de chlore, il se dépose une nouvelle quantité d'hydrate de chlore, mais la composition du liquide qui baigne les cristaux reste constante pour une température donnée : c'est donc une solution saturée. Au-dessus de 9° , la solution saturée ne laisse plus déposer de cristaux. En analysant les solutions saturées à différentes températures, Pelouze et Gay-Lussac ont observé que la solubilité du chlore dans l'eau ne décroît pas d'une manière continue quand la température s'élève, comme cela se produit avec la plupart des gaz : elle augmente d'abord jusque vers 9° et décroît ensuite à partir de cette température. Cette anomalie s'explique par ce fait que les phénomènes que l'on observe entre 0° et 9° sont relatifs, non pas à une simple dissolution de gaz effectuée sous une pression constante, mais à l'équilibre qui s'établit entre le chlore, l'eau et l'hydrate de chlore. Comme nous l'avons vu (68), bien que ce système soit partiellement hétérogène, son état d'équilibre est déterminé, à chaque température, par une pression fixe du chlore gazeux.

L'hydrate solide se forme, avec la plus grande facilité, au-dessous de 9° , dans des vases communiquant avec l'atmosphère; aux températures comprises entre 0° et 12° , la tension limite présente, d'après M. Roozeboom, les valeurs suivantes :

Température.	Tension du chlore.	Température.	Tension du chlore.
0°	249, ^{mm}	8°	620, ^{mm}
2.....	320,	9.....	701,
4.....	398,	10.....	797,
6.....	496,	12.....	992.

G. ET C.

9

Tant qu'il reste de l'eau non transformée en hydrate et que la température ne dépasse pas la température de décomposition en vase ouvert, le liquide qui baigne les cristaux ne peut pas être saturé sous une pression supérieure à la tension du chlore, pour la température considérée; à une légère augmentation de pression du chlore dissous correspond la formation d'une nouvelle quantité d'hydrate qui se dépose.

Entre 0° et 9° , c'est donc en réalité la solubilité sous des pressions variant de 250^{mm} à 700^{mm} que l'on détermine et, la variation de pression étant plus rapide que celle de température, on observe, comme dans le cas général, une variation de solubilité de même sens que celle de la pression; mais, à partir de 10° , on détermine la solubilité sous une pression constamment égale à la pression atmosphérique, et cette solubilité décroît alors quand la température s'élève. D'ailleurs, par suite d'un phénomène analogue à celui de la sursaturation, l'on peut quelquefois réussir à saturer une solution de chlore entre 6° et 9° , sans qu'il se forme d'hydrate et, cette saturation étant effectuée sous la pression atmosphérique, l'on constate alors que la solubilité décroît de 6° à 9° .

121. Propriétés chimiques. — *Action des corps simples.* —

A une température plus ou moins élevée, le chlore se combine directement avec tous les corps simples, à l'exception de trois métalloïdes : l'oxygène, l'azote et le carbone.

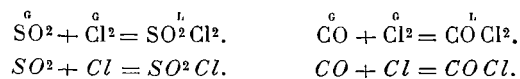
L'hydrogène se combine très facilement avec le chlore sous l'influence de la chaleur et de la lumière : à froid et dans l'obscurité, le mélange des deux gaz peut être conservé indéfiniment sans que la combinaison se produise; à la lumière diffuse, la combinaison a lieu lentement; à la lumière solaire directe, elle est instantanée et accompagnée d'une violente détonation. Ce dernier résultat peut aussi être obtenu au moyen de lumières artificielles, riches en rayons violets (lumière électrique, flamme du magnésium, flamme résultant de la combustion du sulfure de carbone dans le bioxyde d'azote). L'approche d'un corps enflammé du mélange, à volumes égaux, de chlore et d'hydrogène, produit aussi la combinaison avec détonation; mais celle-ci est toujours moins violente que sous l'influence de la lumière. Dans ce dernier cas, la combinaison a lieu simultanément en tous les points de la masse, tandis que, dans le premier, c'est la chaleur résultant de la combinaison des deux gaz aux points voisins de la flamme qui la propage dans les couches voisines.

La plupart des métalloïdes se combinent au chlore, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la chaleur. Le phosphore, l'arsenic en poudre, s'enflamment lorsqu'on les introduit dans un flacon plein de chlore. Avec le premier on obtient, suivant la proportion des deux corps, soit le trichlorure PCl_3 , soit le pentachlorure PCl_5 ; avec l'arsenic, il ne se forme qu'un seul chlorure AsCl_3 . Si l'on emploie le chlore liquide, ces réactions peuvent devenir explosives : ainsi le phosphore détone violemment au contact de ce liquide, à sa température d'ébullition.

Parmi les métaux, le potassium est le seul qui s'enflamme au contact du chlore à froid; le mercure se combine à la température ordinaire. Pour les autres, il n'y a pas d'action à froid si le chlore est parfaitement sec; la combinaison ne se produit que sous l'influence de la chaleur, et ces métaux peuvent alors brûler dans le chlore comme ils le feraient dans l'oxygène : c'est le cas du fer, du cuivre et de l'aluminium.

D'une manière générale, si un métal peut former avec le chlore plusieurs chlorures, c'est toujours le plus riche en chlore qui s'obtient par l'union directe des deux éléments, en présence d'un excès de chlore, à la condition, bien entendu, qu'il ne soit pas dissociable à la température à laquelle on opère; c'est là une différence avec la formation des chlorures à partir de l'acide chlorhydrique, réaction qui donne toujours le composé le moins chloré, quel que soit l'excès d'acide chlorhydrique employé.

122. *Action du chlore sur les composés.* — Dans certains cas, le chlore peut se combiner directement avec quelques corps composés; nous avons déjà signalé la formation de l'hydrate de chlore. L'anhydride sulfureux et l'oxyde de carbone peuvent se combiner, à volumes égaux, au chlore, sous l'influence de la lumière solaire directe.



Le chlorure de sulfuryle et le chlorure de carbonyle ainsi formés ont, à l'état de vapeur, un volume moitié moindre que le mélange gazeux qui leur a donné naissance; c'est donc là une exception à la remarque que nous avons faite à propos des lois de Gay-Lussac, puisque les composants occupent le même volume; il est vrai que l'anhydride sulfureux et l'oxyde de carbone sont déjà des corps composés.

La même combinaison directe s'observe avec la plupart des carbures d'hydrogène dits *non saturés*. L'éthylène et le chlore se combinent à volumes égaux pour former le chlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$ (505), et ici encore, après combinaison, il y a contraction de moitié.

Le mode d'action du chlore par combinaison directe est celui qui s'observe le moins souvent et, en général, les corps composés sont profondément modifiés. Nous examinerons en particulier son action sur les composés renfermant de l'hydrogène, sur les oxydes métalliques et sur les matières colorantes.

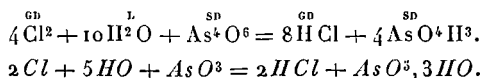
123. COMPOSÉS HYDROGÉNÉS. — Le chlore décompose les combinaisons binaires hydrogénées en se combinant à l'hydrogène, pour former de l'acide chlorhydrique, et mettant l'autre élément en liberté, à moins que la combinaison de celui-ci avec le chlore ne soit possible, dans les conditions où l'on opère.

Le chlore décompose les acides bromhydrique et iodhydrique en mettant le brome et l'iode en liberté : il agit de même sur les bromures et les iodures.

L'eau est décomposée par le chlore à la température du rouge et l'oxygène est mis en liberté, mais c'est là une réaction réversible; elle n'est jamais complète et l'état d'équilibre du système chlore, oxygène, acide chlorhydrique et eau varie avec la température (116), la pression et la condensation.

À la température ordinaire et sous l'influence de la lumière, la même réaction se produit, mais sans être limitée par la réaction inverse; de plus il se forme, en vertu d'une réaction secondaire, une petite quantité d'acide chlorique. C'est pour éviter cette altération que l'on conserve l'eau de chlore dans des flacons en verre noir ou jaune foncé.

La décomposition de l'eau de chlore par la lumière est lente dans les conditions ordinaires, mais elle devient presque instantanée en présence d'un corps avide d'oxygène, comme l'acide sulfureux ou l'acide arsénieux; ceux-ci se transforment alors en acides sulfurique ou arsénique.



Cette réaction est utilisée pour le dosage du chlore; c'est la base de la chlorométrie.

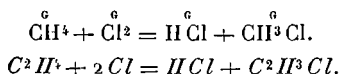
Le chlore, en présence de l'eau, joue donc le rôle de corps oxy-

dant, et c'est à cette propriété qu'il doit la plupart de ses applications comme décolorant et désinfectant.

L'acide sulfhydrique et le chlore, en présence de l'eau, donnent de l'acide chlorhydrique et un dépôt de soufre; si les deux gaz sont parfaitement secs et que le chlore soit en excès, il y a formation de chlorure de soufre.

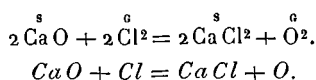
L'ammoniac est décomposé par le chlore : il se forme du chlorure d'ammonium et de l'azote est mis en liberté (332).

Enfin le chlore agit sur un grand nombre de composés organiques d'une manière tout à fait particulière, en donnant lieu à des phénomènes de *substitution*. Il s'élimine de l'acide chlorhydrique et il se produit un corps, que l'on peut considérer comme dérivant du composé primitif par la substitution d'un certain nombre d'atomes de chlore à un nombre égal d'atomes d'hydrogène. Ainsi le formène donne d'abord du chlorure de méthyle.

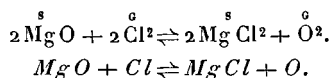


Ce dernier, soumis de nouveau à l'action du chlore, fournirait de la même manière les composés CH^2Cl^2 , CHCl^3 , CCl^4 .

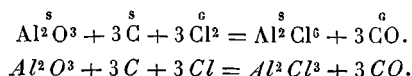
124. OXYDES MÉTALLIQUES. — A la température du rouge, le chlore réagit sur la plupart des oxydes comme sur l'eau : il y a formation de chlorure et mise en liberté d'oxygène. La réaction est généralement irréversible.



Elle est quelquefois réversible et, par suite, incomplète si l'on n'élimine pas les produits de la réaction à mesure qu'ils se produisent.



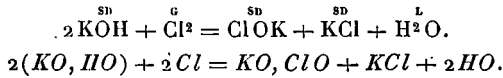
Un certain nombre d'oxydes, dont les principaux sont l'alumine, le sesquioxyde de chrome et l'acide stannique, résistent à l'action du chlore, à moins qu'on ne les ait préalablement mélangés avec du charbon.



Nous verrons, à propos de l'oxygène, que les chlorures de ces oxydes sont les seuls que l'oxygène puisse décomposer.

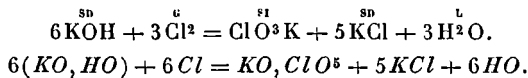
En présence de l'eau et des oxydes métalliques solubles, l'oxygène ne se dégage plus, il se porte sur le chlore, qu'il transforme soit en acide hypochloreux, soit en acide chlorique.

A froid et en solution étendue, on obtient un hypochlorite.



Ce mélange d'hypochlorite et de chlorure de potassium était autrefois désigné sous le nom d'*eau de Javelle*; le produit correspondant obtenu avec la soude était l'*eau de Labarraque*.

A chaud, ou à froid en solution concentrée, il se forme un chlorate au lieu d'un hypochlorite.



Enfin, certains oxydes facilement oxydables, comme les protoxydes de fer et de manganèse, se trouvent suroxydés par le chlore en présence de l'eau et ceux-ci, par une réaction secondaire, peuvent se transformer en chlorures aux dépens de l'acide chlorhydrique qui a pris naissance simultanément.

125. MATIÈRES COLORANTES. — Toutes les matières colorantes d'origine végétale sont détruites par le chlore; c'est là une réaction qu'il faut attribuer à son pouvoir oxydant en présence de l'eau. L'indigo, le tournesol, l'encre, sont rapidement décolorés par le chlore; de là son emploi pour enlever les taches d'encre (1) sur le papier ou sur le linge. Dans les mêmes conditions, l'encre d'imprimerie, formée d'un corps gras et de noir de fumée, reste inattaquée.

En 1789, Berthollet proposa l'emploi du chlore humide pour le blanchiment des toiles de lin et de chanvre, opération qui, jusqu'à cette époque, s'effectuait par l'exposition à l'air sur des prairies; les parties vertes des plantes, en décomposant l'anhydride carbonique de l'air sous l'influence de la lumière, laissent dégager de l'oxygène ozonisé qui oxyde la matière colorante et la détruit. Ce

(1) Autrefois, l'encre était constituée par un sel de fer à acide organique, mais aujourd'hui on l'obtient en oxydant l'extrait de bois de campêche par le bichromate de potassium et l'acide chlorhydrique.

procédé immobilisait une étendue considérable de terrain que l'on put ainsi rendre à l'agriculture. On employa tout d'abord le chlore gazeux, puis l'eau de chlore; mais ces deux produits étaient assez dangereux à manier pour les ouvriers, et Berthollet eut l'idée d'ajouter des alcalis à cette solution. Le nouveau produit conservait les propriétés décolorantes du chlore, mais n'en avait plus l'odeur : c'est de là que date la découverte des chlorures décolorants liquides. Neuf ans plus tard Tennant et Knox, en Angleterre, préparaient le chlorure de chaux solide qu'ils vendaient sous le nom de *poudre de blanchiment*.

126. **Caractères du chlore.** — Le chlore, qui se combine si facilement à la plupart des autres corps, se rencontre rarement à l'état libre. Qu'il soit gazeux ou dissous dans l'eau, on le reconnaît à son odeur, puis à la propriété qu'il possède de déplacer le brome et l'iode de leurs combinaisons métalliques et de décolorer le sulfate d'indigo.

127. **Usages.** — Le principal usage du chlore est son emploi comme décolorant et désinfectant; dans ce cas, ce sont plutôt les chlorures dont nous venons de parler qui sont utilisés (1).

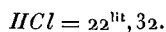
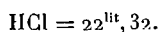
Il sert à préparer les chlorures décolorants ainsi que les chlorates, puis certains chlorures, tels que le chlorure d'aluminium.

Enfin, c'est pour les laboratoires un précieux réactif dont nous aurons à signaler l'emploi à propos de l'histoire particulière d'un certain nombre de corps.

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE.

Le chlore ne forme avec l'hydrogène qu'une seule combinaison, l'acide chlorhydrique.

ACIDE CHLORHYDRIQUE.



Poids moléculaire..... 36,5 Équivalent..... 36,5

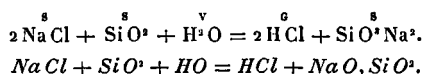
Historique. — L'acide chlorhydrique était connu des anciens, qui em-

(1) Cependant on blanchit aujourd'hui des pâtes à papier avec du chlore obtenu par électrolyse d'une solution de chlorure de magnésium. Au pôle positif, le chlore et l'oxygène de l'eau forment un composé d'un grand pouvoir décolorant; au pôle négatif, le magnésium décompose l'eau et l'on y obtient de la magnésie et de l'hydrogène. Si, dans l'appareil où ces réactions se produisent, on introduit des matières végétales colorées, l'oxygène les oxyde et le chlore forme de l'acide chlorhydrique qui, avec la magnésie, régénère le chlorure de magnésium.

Le chlore électrolytique est également employé à la préparation du chlorate de potassium que l'on obtient en faisant passer un courant électrique dans une solution alcaline de chlorure de potassium.

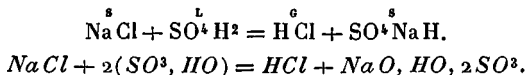
ployaient pour l'attaque des métaux le produit de la distillation d'un mélange de sel marin, de pyrite et d'argile. Glauber, au xvii^e siècle, remplaça la pyrite et l'argile par l'huile de vitriol. Mais c'est seulement à la fin du siècle dernier que Cavendish obtint l'acide chlorhydrique à l'état gazeux et que Priestley en étudia les principales propriétés. Il était alors désigné sous le nom d'*esprit de sel* ou d'*acide muriatique* et considéré, en tant qu'acide, comme un composé oxygéné. La détermination de sa composition, effectuée par Gay-Lussac et Thenard, a prouvé qu'il était uniquement formé de chlore et d'hydrogène.

128. **État naturel.** — L'acide chlorhydrique existe en petites quantités dans les fumerolles qui se dégagent des volcans. Certains fleuves, prenant leur source dans le voisinage de ceux-ci, renferment de l'acide chlorhydrique libre : on cite à cet égard le Rio-Vinagre, dont la source se trouve dans les Cordillères et qui renferme jusqu'à 1^{er}, 2 de cet acide par litre. Boussingault, qui a fait l'analyse de ces eaux, attribue sa présence à la décomposition du sel marin par la vapeur d'eau, vers 1300°, en présence des roches siliceuses.



129. **Préparation.** — Dans les laboratoires, on prépare l'acide chlorhydrique par réaction de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium. Le sel marin du commerce donne un dégagement tumultueux qu'il est difficile de modérer, mais on évite cet inconvénient en diminuant les surfaces de contact du sel et de l'acide. Il suffit, pour cela, de faire fondre le sel marin en le chauffant au rouge; la masse fondue est ensuite coulée sur des plaques de tôle où elle se solidifie.

Ce chlorure de sodium fondu et divisé en fragments est introduit dans un ballon avec un grand excès d'acide sulfurique concentré. La réaction commence d'elle-même, et c'est à peine s'il est nécessaire de chauffer vers la fin de l'opération. L'acide sulfurique est bibasique et, comme dans toutes les réactions analogues produites à basse température, c'est le sel acide, le sulfate acide de sodium, qui prend naissance, quand bien même l'acide sulfurique n'aurait pas été employé en excès.



On obtient ainsi un gaz pur, que l'on doit recueillir sur le mercure, parce qu'il est très soluble dans l'eau.

130. *Réactions diverses donnant de l'acide chlorhydrique.* — C'est

toujours au procédé précédent que l'on s'adresse pour préparer l'acide chlorhydrique dans les laboratoires; cependant d'autres réactions pourraient fournir ce composé.

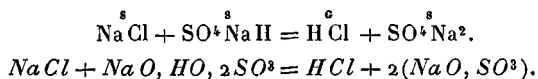
Ainsi il se forme par union directe du chlore et de l'hydrogène, et nous avons vu, à propos du chlore (121), dans quelles conditions cette combinaison s'effectue.

Dans le procédé ordinaire de préparation, le chlorure de sodium pourrait être remplacé par la plupart des chlorures métalliques.

Enfin certains chlorures de métalloïdes, en particulier ceux du phosphore, se décomposent au contact de l'eau en dégageant de l'acide chlorhydrique. Cette réaction est intéressante au point de vue des analogies du chlore, du brome et de l'iode, ainsi que de leurs dérivés (150, 165).

131. Procédé industriel. — Industriellemeut, la préparation de l'acide chlorhydrique est intimement liée à celle du sulfate de sodium, matière première de la fabrication du carbonate de sodium (1) par le procédé Leblanc. Nous ne devrions nous occuper ici que de la condensation de l'acide; cependant, comme les appareils employés dans ce but varient avec ceux utilisés pour la fabrication du sulfate, nous examinerons rapidement ces derniers.

Nous venons de dire que l'acide chlorhydrique est obtenu dans l'industrie en même temps que le sulfate neutre de sodium; or, quand on fait réagir à basse température l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium, on n'obtient que du sulfate acide: il faut donc se placer dans des conditions différentes de celles où l'on opère dans les laboratoires. Il suffit, pour cela, de chauffer à la température du rouge; le sulfate acide, tout d'abord formé, fond et réagit alors sur une quantité de chlorure de sodium égale à la première pour se transformer en sulfate neutre avec dégagement d'acide chlorhydrique.



La plupart des appareils, employés pour la fabrication du sulfate de sodium, sont disposés de façon à donner lieu successivement aux deux réactions que nous venons d'indiquer: formation de sulfate acide à basse température, transformation de ce dernier en sulfate neutre à température élevée. C'est dans ce but que ces fours sont

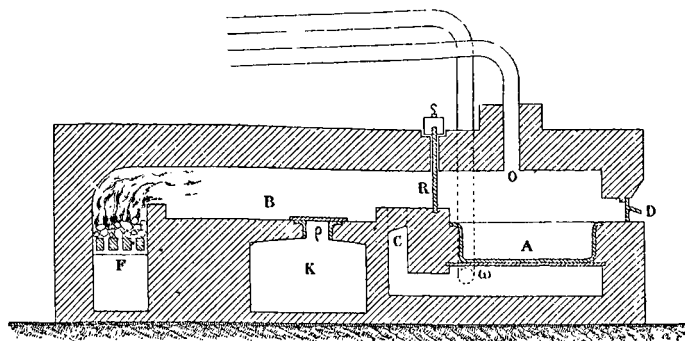
(1) Considéré jusque dans ces derniers temps comme un résidu encombrant de cette préparation, l'acide chlorhydrique a pris de la valeur par suite de la fabrication de la soude à l'ammoniaque. C'est lui qui permet aujourd'hui au procédé Leblanc de lutter encore contre le procédé à l'ammoniaque.

divisés en deux compartiments, la *cuvette* où s'effectue la première réaction, et la *calcine* où se produit la seconde. Dans cette dernière, les matières réagissantes peuvent se trouver directement en contact avec la flamme du foyer, le four est dit à *réverbère*, ou bien ces mêmes matières sont isolées de la flamme : c'est le cas des fours à *moufle*.

Dans ces deux espèces de fours (¹), la cuvette est en plomb ou en fonte; la calcine, ainsi que les voûtes de ces deux compartiments, en briques réfractaires. Un registre en fonte permet d'établir une communication entre les deux parties de l'appareil; on ne le soulève que pour faire passer de la cuvette dans la calcine les produits de la première réaction. Ces deux compartiments sont, en général, chauffés au moyen d'un foyer unique dont les produits de combustion circulent d'abord autour de la calcine et ensuite sous la cuvette.

Dans le four à réverbère (*fig. 36*), la flamme du foyer F vient

Fig. 36.



passer au-dessus des matières contenues dans la calcine B; les gaz chauds, mélangés d'acide chlorhydrique, traversent ensuite le car-

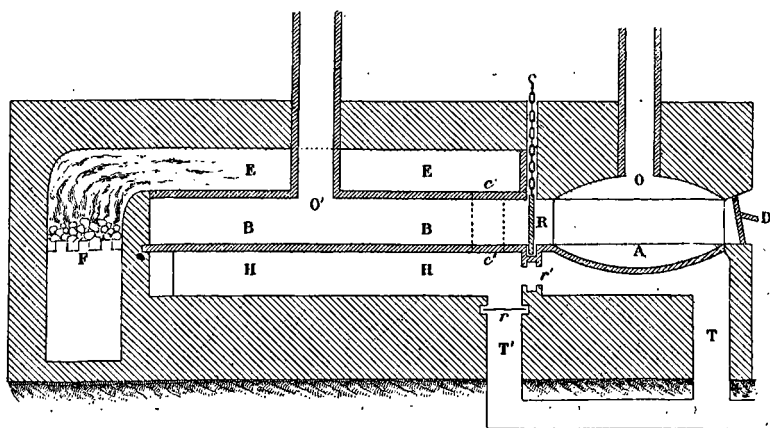
(¹) Nous devons également signaler l'emploi des fours mécaniques qui permettent de réaliser une grande économie de main-d'œuvre. Le four *Mactear* consiste essentiellement en une sole circulaire horizontale, recouverte d'une voûte et animée d'un lent mouvement de rotation autour de son axe; le sel et l'acide sulfurique tombent au centre dans les proportions voulues, et le sulfate de sodium se déverse par la périphérie. Le brassage est produit par des pièces spéciales animées d'un mouvement de rotation.

Ces fours sont surtout avantageux pour la production du sulfate, car l'acide chlorhydrique y est dilué dans les gaz provenant de la combustion, et sa condensation est difficile.

neau C pour se rendre sous la cuvette A, qu'ils parcourent deux fois dans le sens de la longueur, et viennent enfin s'engager par l'orifice ω dans un conduit qui les emmène à un appareil de condensation. La cuvette en plomb repose sur une large plaque de tôle, qui la préserve du contact direct des gaz chauds du foyer ; l'acide chlorhydrique produit dans la cuvette s'échappe par l'orifice O. Quand la réaction est terminée dans la calcine, on déplace la plaque ρ , qui se trouve sur la sole du four et l'on fait tomber le sulfate au moyen d'un racloir dans une cavité K, où il se refroidit. On soulève le registre R pour faire passer dans la calcine le mélange de sulfate acide et de chlorure de sodium contenu dans la cuvette ; puis, par la porte D, on introduit dans cette cuvette une nouvelle charge de sel et d'acide sulfurique.

Dans le four à moufle (*fig. 37*), la flamme du foyer F ne vient

Fig. 37.



plus au contact du sulfate, elle parcourt un canal E placé au-dessus du moufle qui forme la calcine ; puis, traversant deux carneaux c , c' , elle vient circuler en H, au-dessous de la sole de la calcine B, d'abord d'arrière en avant, ensuite d'avant en arrière, puis gagne la cheminée du four soit par le tuyau T en passant au-dessous de la cuvette A, soit directement par T' si l'on place le registre r en r' . La conduite de l'opération est la même qu'avec le four à réverbère : le chargement s'effectue par la porte D, on fait passer la matière de la cuvette dans la calcine en soulevant le registre R, et les gaz de ces deux compartiments se rendent par les ouvertures O et O' aux appareils de condensation.

En général, on condense séparément les gaz de la cuvette et ceux de la calcine, surtout quand cette dernière est à réverbère.

Les gaz de la cuvette sont très riches en acide chlorhydrique, ils sont froids et humides : leur condensation est facile et elle fournit rapidement un liquide concentré, ne renfermant que peu d'impuretés. Au contraire, ceux de la calcine sont pauvres en acide chlorhydrique, renferment une assez forte proportion d'anhydrides sulfureux et sulfurique, provenant de la décomposition du sulfate acide sous l'influence de la chaleur ; ils sont secs et à une température élevée. Leur condensation est par suite difficile ; elle nécessite de vastes appareils pour réaliser un contact prolongé entre l'eau et les gaz, et ne fournit jamais qu'un acide assez impur.

Les appareils de condensation appartiennent à deux types distincts : les bonbonnes ou les auges, dans lesquelles la dissolution s'effectue par contact avec la surface libre du liquide, et les tours où le contact est déterminé d'une manière plus parfaite par une augmentation de la surface du dissolvant, qui s'écoule sur des matériaux divisés. Dans les deux systèmes, les gaz et les liquides circulent en sens inverse.

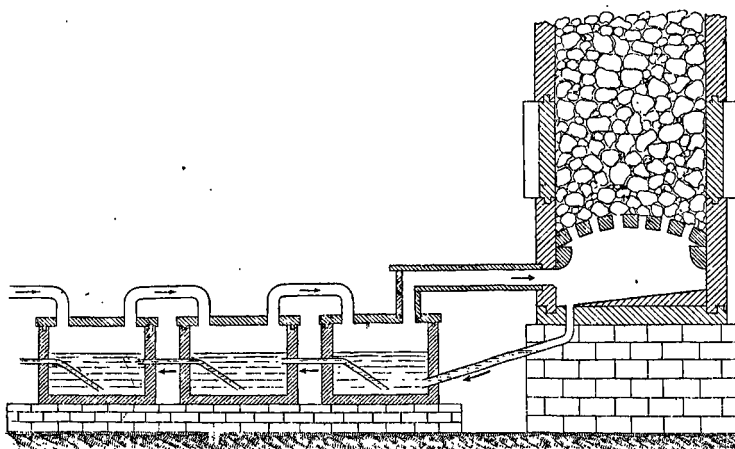
D'après ce que nous venons de dire, la condensation par les bonbonnes et les auges, toujours assez imparfaite, ne peut convenir que pour les gaz de la cuvette ; les tours deviennent indispensables pour ceux de la calcine des deux systèmes de fours et surtout pour ceux des calcines à réverbère, dont les gaz sont dilués par tous les produits de combustion du foyer.

Les bonbonnes sont en grès et les auges en lave de Volvic. Elles communiquent entre elles par deux séries de tubes : les uns, à large section et placés à la partie supérieure, servent à la circulation des gaz ; les autres, plus étroits, établissent une communication inférieure entre les récipients, et servent à la circulation des liquides. On fait couler un filet d'eau dans la bonbonne ou dans l'auge de queue et l'on recueille d'une manière continue, dans celle de tête, un liquide renfermant de 30 à 32 pour 100 d'acide chlorhydrique et marquant 20° à 21° à l'aréomètre de Baumé.

Les tours, qui ressemblent beaucoup aux tours de Gay-Lussac et de Glover, employées pour la fabrication de l'acide sulfurique, sont construites en pierre siliceuse, inattaquable par les acides, et remplies de fragments de coke ; elles ont la forme d'un prisme droit de 12^m à 15^m de hauteur. Par le haut, on fait arriver d'une manière continue un filet d'eau, qui se divise sur le coke, tandis que les gaz, préalablement refroidis, par circulation dans des conduits en fonte ou en poterie, traversent la tour de bas en haut.

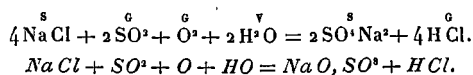
La condensation par bonbonnes ou par auges est rarement employée seule aujourd'hui, et, le plus souvent, l'auge de tête est alimentée par l'acide chlorhydrique faible, provenant d'une tour qui peut alors être un peu moins élevée (*fig. 38*).

Fig. 38.



Ces différents appareils permettent tous de réaliser une saturation méthodique : l'eau pure, à son entrée dans l'appareil, se trouve en contact avec un gaz à peu près épuisé et, à sa sortie, elle achève de se saturer par son contact avec un gaz très riche en acide chlorhydrique.

132. *Procédé Hargreaves*. — Ce procédé, largement employé aujourd'hui, a pour but la production du sulfate de sodium et de l'acide chlorhydrique par l'action directe de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène sur le chlorure de sodium, sans l'intermédiaire des chambres de plomb.



Le chlorure de sodium est placé dans d'énormes cylindres verticaux en fonte, disposés en batterie, c'est-à-dire de telle sorte que la partie inférieure de l'un communique avec la partie supérieure du suivant. Ces cylindres sont enveloppés d'une maçonnerie, destinée à conserver la chaleur fournie par le foyer.

Les gaz, sortant des fours à pyrites et constitués par un mélange d'anhydride sulfureux, d'azote et d'oxygène, pénètrent, avec la vapeur d'eau nécessaire, dans le premier cylindre, puis passent dans le second et ainsi de suite. Les gaz qui s'échappent du dernier cylindre renferment de l'acide chlor-

hydrique qui peut être condensé ou envoyé tel quel dans un appareil Deacon.

Avec la disposition des cylindres en batterie, les gaz rencontrent au début du sel presque entièrement transformé en sulfate et passent dans des cylindres de plus en plus riches en chlorure, à mesure qu'ils s'appauvrissent en anhydride sulfureux. On réalise ainsi une sorte de lessivage méthodique du chlorure de sodium par un mélange gazeux d'anhydride sulfureux, d'oxygène et de vapeur d'eau.

133. Impuretés et purification de l'acide du commerce. — L'acide du commerce renferme comme impuretés, outre les sels de l'eau employée à la condensation, de l'acide sulfurique entraîné mécaniquement; de l'acide sulfureux provenant de l'attaque de la cuvette par l'acide sulfurique; du chlorure de fer résultant de l'attaque de la cuvette par l'acide chlorhydrique, et qui communique à l'acide sa coloration jaune; enfin, du chlorure d'arsenic, si l'acide sulfurique employé était arsénical. Ces différentes substances peuvent être reconnues aux caractères suivants :

La formation d'un précipité blanc par l'addition de chlorure de baryum à l'acide étendu (1) indique la présence de l'acide sulfurique. Si l'acide renferme de l'acide sulfureux et que l'on y plonge une lame de zinc exempt de soufre, on obtient un dégagement d'hydrogène mélangé d'acide sulphydrique, reconnaissable par l'acétate de plomb. Le chlorure de fer se reconnaît par la coloration bleue (*bleu de Prusse*) que fournit le ferrocyanure de potassium dans l'acide étendu. L'arsenic est mis en évidence au moyen de l'appareil de Marsh (434). *Voir Troust. W 112*

On purifie ce produit commercial en y ajoutant un peu de bioxyde de manganèse; celui-ci dégage du chlore qui transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique. Le liquide est alors chauffé légèrement pour chasser l'excès de chlore, puis, après refroidissement, on l'additionne de sulfure de baryum, lequel précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum et l'arsenic à l'état de sulfure d'arsenic. On décante et l'on distille le liquide en faisant arriver les produits les plus volatils dans de l'acide étendu, provenant d'une opération précédente; on change le récipient quand il ne distille plus qu'un acide étendu, que l'on sature ultérieurement.

Ce procédé peut être appliqué dans l'industrie; mais, dans un laboratoire, si l'on était obligé de préparer de l'acide pur, il serait préférable d'attaquer du chlorure de sodium pur par de l'acide sulfurique pur et de faire passer le gaz dans une série de flacons de Woolf, soigneusement refroidis, la dissolution se produisant avec élévation de température.

134. Propriétés physiques. — L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, d'une odeur piquante et d'une saveur fortement acide. Sa

(1) Cette réaction n'a de valeur qu'autant que l'acide chlorhydrique est étendu : en effet, le chlorure de baryum donne un précipité avec l'acide chlorhydrique *concentré* et *pur*, parce que ce sel est insoluble dans l'acide chlorhydrique. Avant de conclure à la présence de l'acide sulfurique, il faut donc vérifier que le précipité obtenu ne disparaît pas par l'addition d'eau.

densité, prise par rapport à l'air, est égale à 1,2696; à 0° et 76^{cm}, un litre de ce gaz pèse 1^{gr},641.

Davy et Faraday ont liquéfié l'acide chlorhydrique dans le tube, imaginé par l'un d'eux, en y introduisant un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique; à la température de 10°, la pression nécessaire était de 40^{atm}. Ce liquide a été solidifié par M. Olszewski à — 115°.

L'acide chlorhydrique est très soluble dans l'eau; à 0°, l'eau en dissout 500 fois son volume. Cette grande solubilité de l'acide dans l'eau peut être mise en évidence par diverses expériences : rupture d'une éprouvette pleine de ce gaz, lorsqu'on la débouche sous l'eau; jet d'eau dans l'acide chlorhydrique.

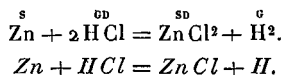
Les expériences de MM. Roscœ et Dittmar ont montré que la dissolution du gaz n'obéit pas à la loi de Henry : les poids de gaz dissous à une même température ne sont pas proportionnels à la pression.

135. Propriétés chimiques. — Se formant à une température très élevée par l'union directe du chlore et de l'hydrogène, l'acide chlorhydrique résiste bien à l'action de la chaleur; cependant il se décompose partiellement au rouge blanc. Cette dissociation a été mise en évidence par Sainte-Claire Deville, au moyen du tube chaud et froid (49).

Une série d'étincelles électriques produit le même résultat, quoique très lentement.

L'acide chlorhydrique gazeux est sans action sur tous les métaux à l'exception du fluor, de l'oxygène et du silicium. Avec l'oxygène, il se forme de l'eau et du chlore; la réaction a lieu au rouge et est limitée par la réaction inverse. Le silicium, à une température voisine du rouge, donne de l'hydrogène avec un mélange de chlorure de silicium SiCl_4 et de chloroforme silicié SiHCl_3 .

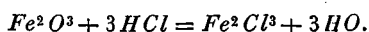
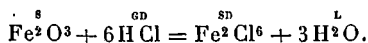
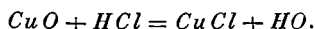
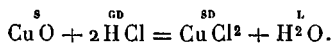
Les métaux sont, pour la plupart, transformés en chlorures par le gaz, à une température plus ou moins élevée, ou à froid par la solution.



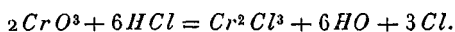
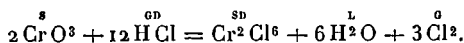
L'or et le platine restent inattaqués. Si le métal forme plusieurs chlorures, c'est toujours le moins riche en chlore que l'on obtient dans ces conditions.

L'acide chlorhydrique transforme les oxydes et les sulfures ba-

siques en chlorures, avec mise en liberté d'eau ou d'acide sulfhydrique.



Avec les autres oxydes, on obtient un chlorure et un dégagement de chlore, sauf avec le bioxyde de baryum (206). Ainsi, avec l'acide chromique, on a :



136. *Hydrate de l'acide chlorhydrique.* — Il n'y a qu'un seul hydrate d'acide chlorhydrique dont l'existence soit bien démontrée.

En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution aqueuse du même gaz, refroidie à -25° , il se dépose des cristaux répondant à la formule $\text{H Cl} + 2 \text{H}^2 \text{O}$ et qui, sous la pression atmosphérique, ne peuvent subsister que jusqu'à -18° .

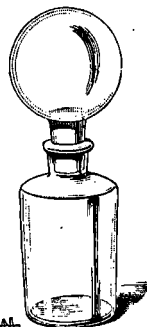
Quand on soumet à l'ébullition, sous la pression de 76^{cm} , une solution saturée d'acide chlorhydrique, il se dégage d'abord du gaz, puis la température se fixe bientôt à 110° , et il distille un liquide de composition constante renfermant 20,24 pour 100 d'acide chlorhydrique et répondant par conséquent à la formule $\text{H Cl} + 8 \text{H}^2 \text{O}$; en partant d'un acide étendu, on obtient d'abord de la vapeur d'eau, puis la température se fixe encore à 110° , et l'on recueille le même acide que précédemment. Sous des pressions différentes de 76^{cm} , on observe un phénomène semblable, mais la composition du liquide qui distille change avec cette pression : cette dernière variant de 0^{atm} , 1 à 3^{atm} , la teneur en acide passe de 23,0 à 18,3 pour 100. Pour chaque valcur de la pression, la température d'ébullition devient constante lorsque la composition de la vapeur est la même que celle du liquide qui distille; ce même phénomène s'observe presque toujours quand on distille un mélange liquide. Mais la fixité de la composition du liquide qui distille sous une pression donnée ne prouve nullement que ce mélange soit un hydrate défini, comme on l'a quelquefois avancé.

137. *Composition.* — Gay-Lussac et Thenard ont déterminé la composition de l'acide chlorhydrique par deux procédés : par synthèse et par analyse.

Synthèse. — Ils ont employé un petit appareil (*fig. 39*) formé d'un flacon et d'un ballon de même capacité, dont le col était rodé dans le goulot du flacon. Le flacon et le ballon furent remplis res-

pectivement de chlore et d'hydrogène bien secs, puis l'appareil fut abandonné à la lumière diffuse pendant deux ou trois jours et finalement à la lumière solaire pendant trois heures; ils ouvrirent ensuite l'appareil sur le mercure et constatèrent que le gaz, qui remplissait le flacon et le ballon, était à la pression atmosphérique, que ce gaz ne renfermait plus traces de chlore, puisqu'il n'attaquait pas le mercure, enfin qu'il était entièrement absorbable par l'eau, sauf quelques bulles d'air, dont la présence était inévitable avec le procédé de remplissage employé. Il en résulte que l'acide chlorhydrique est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène unis sans condensation.

Fig. 39.



Analyse. — L'analyse effectuée au moyen de la cloche courbe conduit à des résultats plus rigoureux.

Après avoir introduit dans cet appareil un volume V d'acide chlorhydrique ⁽¹⁾, on fit passer dans l'ampoule un fragment de potassium. En chauffant légèrement, l'acide chlorhydrique fut décomposé avec formation de chlorure de potassium et mise en liberté d'hydrogène. Après refroidissement, on fit passer cet hydrogène dans une éprouvette graduée, et l'on trouva que son volume était égal à $\frac{V}{2}$. L'acide chlorhydrique contient donc la moitié de son volume d'hydrogène; le volume x du chlore se déduit de l'équation des poids :

$$Vd \times 1,293 = \frac{V}{2} d' \times 1,293 + x d'' \times 1,293,$$

ou, en remplaçant les densités par rapport à l'air par les densités par rapport à l'hydrogène ⁽²⁾ qui leur sont proportionnelles.

$$\begin{aligned} V\delta &= \frac{V}{2} \delta' + x\delta'', \\ 18,25V &= \frac{V}{2} + 35,5x, \\ x &= \frac{17,75V}{35,5} = \frac{V}{2}. \end{aligned}$$

(1) Il est bien entendu que, dans les analyses de gaz, les volumes dont nous parlons sont toujours supposés mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression et, pour plus de simplicité, dans les conditions normales 0° et 76^{mm}.

(2) Rappelons ici que les densités par rapport à l'hydrogène sont représentées par la moitié du poids moléculaire (29) ou par le quotient du double de l'équivalent en

Ainsi l'acide chlorhydrique est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène unis sans condensation ; il doit être représenté par la formule HCl.

138. **Caractères de l'acide chlorhydrique et des chlorures.** — L'acide chlorhydrique gazeux ou en solution concentrée rougit fortement la teinture de tournesol et donne des fumées blanches de chlorure d'ammonium à l'approche d'une baguette de verre trempée dans une solution d'ammoniaque ; ce n'est pas là un caractère absolument concluant, cette propriété appartenant à la plupart des acides volatils.

A l'acide chlorhydrique correspondent de nombreux sels qui portent le nom de *chlorures*. Ceux-ci sont solubles dans l'eau à l'exception de quatre : le chlorure d'argent, le chlorure mercurieux ou calomel, le chlorure de plomb et le chlorure cuivreux.

La solution d'azotate d'argent donne, avec l'acide chlorhydrique et les chlorures, un précipité blanc cailleboté de chlorure d'argent, insoluble dans l'acide azotique, mais très soluble dans l'ammoniaque, l'hyposulfite de sodium, et le cyanure de potassium ; ce précipité noircit à la lumière.

Enfin, quand on soumet à l'action de la chaleur un mélange d'acide sulfurique, de bioxyde de manganèse et d'un chlorure quelconque, on obtient du chlore, facilement reconnaissable à son odeur et à sa couleur.

139. **Usages.** — L'acide chlorhydrique n'est guère utilisé, à l'état gazeux, que pour la préparation du chlore par le procédé Deacon. A l'état de solution, il est employé pour les procédés Scheele et Weldon. La préparation du chlore consomme la majeure partie de l'acide chlorhydrique produit dans l'industrie ; le reste est utilisé à l'extraction de la gélatine des os, dont il dissout la partie minérale, à la préparation des chlorures d'étain et de zinc, de l'anhydride carbonique, etc.

BROME.

$$\text{Br}^2 = 22^{\text{lit}}, 32.$$

$$\text{Br} = 11^{\text{lit}}, 16.$$

Poids atomique..... 80

Équivalent..... 80

Historique. — Le brome a été découvert, en 1826, par Balard qui le retira des eaux mères des salines de Montpellier.

140. **État naturel.** — Le brome libre ne se rencontre pas dans la nature. En combinaison avec l'argent, on en trouve de petites quantités au Mexique et en Bretagne ; mais, de tous les composés du brome, ce sont les bromures de magnésium, de sodium et de potassium qui sont les plus répandus ; ils accompa-

poids par l'équivalent en volume (25). Elles ont l'avantage, dans ces analyses, de conduire à des calculs beaucoup plus simples ; aussi les emploierons-nous immédiatement dans la suite quand nous nous servirons de l'équation des poids.

gnent presque toujours les chlorures correspondants. On les trouve dans l'eau de la mer et surtout dans les eaux de certaines sources salées, comme celles de Schönebeck et de Kreutznach, ainsi que dans les gisements de Stassfurt. Les cendres de varechs contiennent aussi de petites quantités de bromures d'où l'on extrait le brome, comme produit secondaire de la préparation de l'iode.

141. Préparation. — Le brome ne se prépare pas dans les laboratoires; on ne peut avoir qu'à l'y purifier. Industriellement, le brome se retire des eaux mères des salines de Stassfurt qui fournissent environ les deux tiers de la production totale et de celles des salines américaines. Le traitement des cendres de varechs, effectué en Bretagne, ne donne guère que le $\frac{1}{200}$ du rendement des usines de Stassfurt.

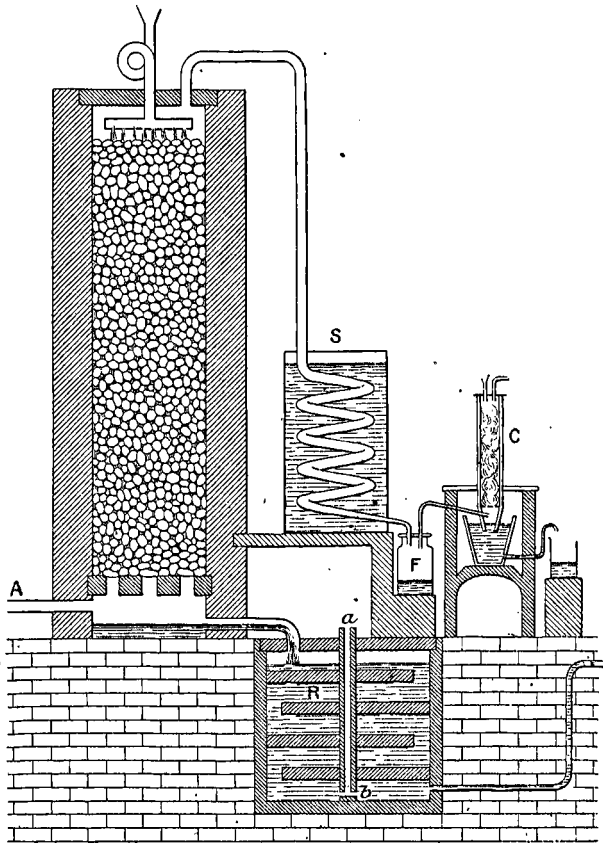
142. Traitement des eaux mères des salines de Stassfurt. — Les eaux mères, qui ont laissé déposer le chlorure de potassium, sont formées par une solution de chlorure de magnésium contenant, par mètre cube, environ 3^{kg},5 de brome à l'état de bromure de magnésium. Pour extraire le brome de ce liquide, on utilise la propriété que possède le chlore de déplacer cet élément de ses combinaisons métalliques.

La réaction s'effectue dans un appareil (*fig. 40*) qui ressemble beaucoup aux tours de Gay-Lussac et de Glover, employées pour la fabrication de l'acide sulfurique. Les parois de cette tour sont en pierre siliceuse, assez épaisses pour s'opposer à la diffusion de la vapeur de brome; en bas, se trouve un plancher de même substance, percé d'un grand nombre de trous, et sur lequel reposent des boules d'argile calcinée, qui remplissent complètement la tour.

On fait écouler le liquide à la partie supérieure de la tour, au moyen d'un tourniquet hydraulique qui le répartit uniformément, tandis que par le bas on fait arriver un courant de chlore. Ce courant gazeux doit être réglé d'après la vitesse d'écoulement du liquide, de manière qu'il n'y en ait qu'un très léger excès: on évite ainsi la formation d'acide bromique. Une partie du brome mis en liberté passe, à l'état de vapeur, dans le serpent S où il se condense, puis il est recueilli dans un flacon en poterie F. Le reste du brome est entraîné au bas de la tour, en dissolution avec le chlorure de magnésium, et se rend dans un grand réservoir R où se trouvent disposées quatre dalles en pierre siliceuse formant chicanes. Un courant de vapeur d'eau, amené par le tube *ab*, chauffe le liquide et transforme en vapeur le

brome dissous qui est alors entraîné à la partie supérieure de la tour et vient se condenser dans le flacon F.

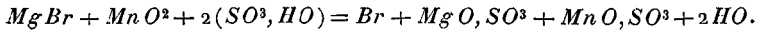
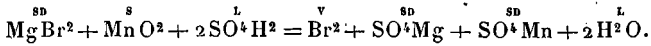
Fig. 40.



Le gaz qui sort de ce récipient contient encore un peu de brome, que l'on absorbe en lui faisant traverser un cylindre en poterie C renfermant de la tournure de fer sur laquelle coule lentement de l'eau froide; le bromure de fer qui en résulte est utilisé à la préparation du bromure de potassium.

143. *Traitement des eaux mères des salines en Amérique.* — L'extraction du brome des eaux mères de ces salines s'effectue presque partout par le même procédé qu'à Stassfurt; cependant, dans quelques localités, on emploie encore l'ancienne méthode, qui con-

siste à distiller la solution de bromure, après l'avoir mélangée avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique ou chlorhydrique.



Le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique ne doivent pas être employés en excès, afin de ne pas mettre en liberté le chlore du chlorure de magnésium; dans ces conditions le bromure est seul à se décomposer.

Ce procédé est intermittent et, par suite, beaucoup moins avantageux que celui de Stassfurt, où l'opération marche d'une manière continue.

144. *Traitement des eaux mères des cendres de varechs.* — Lorsque ces eaux mères ont été traitées pour l'extraction de l'iode, le liquide résidu contient encore, à l'état de bromures, un peu de brome que l'on en retire par l'action d'un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique. Le tout est chauffé au bain de sable, dans des touries en grès; la condensation s'effectue dans un récipient refroidi, sous une couche d'acide sulfurique, qui ne dissout pas le brome.

145. *Impuretés et purification du brome.* — Le brome, obtenu par ces divers procédés, n'est pas pur : il contient du chlore, à l'état de chlorure de brome, et des matières organiques bromées, puis de petites quantités d'iode. Cette dernière impureté se rencontre surtout dans le brome retiré des cendres de varechs; celui de Stassfurt n'en renferme pas.

Pour purifier ce brome brut, on le soumet à la distillation dans des cornues de verre, chauffées au bain de sable, et l'on condense les vapeurs dans un récipient refroidi. Les parties les plus volatiles, formées par le chlorure de brome, sont mises à part pour rentrer dans la fabrication; le brome distille ensuite et les matières organiques moins volatiles restent dans la cornue. Ce nouveau produit, plus pur que le précédent, est agité avec du bromure de sodium pulvérisé, lequel se transforme en chlorure de sodium au contact du chlorure de brome qui n'avait pas été éliminé; après ce traitement, le brome peut encore retenir une petite quantité de bromoforme $CHBr^3$.

Ce produit, vendu dans le commerce sous le nom de *brome pur*, est suffisant pour la plupart des usages auxquels le brome est destiné; cependant, s'il était nécessaire d'enlever les dernières traces d'impuretés, on aurait recours au procédé suivant.

On traite le brome par l'eau de baryte, de façon à le transformer en un mélange de bromure et de bromate (147); s'il renferme du chlore, il donne de

même du chlorure et du chlorate (1). Le liquide est évaporé à sec et le résidu chauffé au rouge pour transformer les bromate et chlorate en bromure et chlorure; après refroidissement, la masse est mise au contact de l'alcool, qui ne dissout que le bromure et l'abandonne par évaporation. En distillant le bromure de baryum avec un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, on obtient le brome pur.

146. Propriétés physiques. — Le brome est un liquide d'un beau rouge lorsqu'on le regarde sous une faible épaisseur, mais qui est si foncé qu'en grande masse il paraît complètement opaque. C'est avec le mercure le seul corps simple qui soit liquide à la température ambiante. Il possède une odeur forte et désagréable. Sa densité à 0° est égale à 3,187.

Le brome se solidifie à $-7^{\circ},3$; il bout à 63° , mais déjà, à la température ordinaire, il émet d'abondantes vapeurs qui sont dangereuses à respirer : elles amènent une grande irritation des organes respiratoires et provoquent le larmolement. Ces vapeurs sont d'un rouge orangé et ressemblent à celles du peroxyde d'azote.

La densité de vapeur du brome, déterminée par M. Crafts, a été trouvée égale à 5,24 à la température de 445° et à 4,48 vers 1500° : elle diminue donc comme celle du chlore quand la température s'élève, mais la diminution est plus rapide (74).

Le brome est soluble dans l'eau : un litre d'eau en dissout environ 35^{gr}. Par le refroidissement, cette solution saturée laisse déposer, vers 0°, un hydrate solide $\text{Br}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$, combinaison facilement dissociable, qui se détruit à 6° sous la pression atmosphérique.

Le brome est soluble en toutes proportions dans l'éther et le sulfure de carbone : ces deux dissolvants sont souvent utilisés pour rassembler une petite quantité de brome disséminée dans une grande masse d'eau.

147. Propriétés chimiques. — Vis-à-vis des métalloïdes, le brome se comporte comme le chlore, il se combine directement à eux, sauf à l'oxygène, à l'azote et au carbone; seulement ces combinaisons sont moins vives que celles du chlore, pris sous le même état physique.

L'hydrogène et la vapeur de brome ne se combinent pas à froid,

(1) Si le bromoforme est en quantité notable, il se rassemblera au fond du liquide et sera séparé par décantation; dans le cas contraire, il se volatiliserait pendant l'évaporation à sec.

sous l'influence de la lumière solaire; la combinaison n'a lieu que si l'on fait passer le mélange dans un tube chauffé au rouge.

Le phosphore s'enflamme dans la vapeur de brome; avec le brome liquide, il se produit une détonation, et le morceau de phosphore se trouve projeté à une grande hauteur : c'est une expérience qui ne doit être répétée qu'avec de grandes précautions. La combinaison du phosphore et du brome s'effectue sans danger par le mélange de solutions de ces deux corps dans le sulfure de carbone; suivant leurs proportions respectives, on obtient le tribromure PBr^3 ou le pentabromure PBr^5 .

L'arsenic et l'antimoine pulvérisés brûlent lorsqu'on les projette dans du brome liquide.

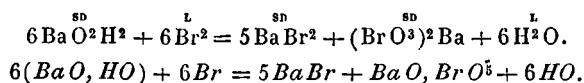
Parmi les métaux, il n'y en a qu'un très petit nombre qui réagissent sur le brome sec à la température ambiante. Le potassium détone au contact de ce liquide; l'aluminium s'échauffe peu à peu, et la réaction, une fois commencée, devient si vive que le métal fond et prend feu en se déplaçant à la surface du liquide, comme le ferait un morceau de potassium sur l'eau; l'or se dissout très lentement. Quant au sodium, au magnésium, au fer et au cuivre, ils sont à peine attaqués par ce liquide, même à 100° , et c'est seulement au rouge que la vapeur de brome transforme ces métaux en bromures. Cependant, si la combinaison n'a pas lieu avec le brome sec, la transformation du métal en bromure s'effectue rapidement à la température ordinaire quand on opère en présence de l'eau : dans la plupart des cas, le bromure est le seul produit de la réaction; mais, avec le magnésium et l'aluminium, l'eau est en même temps décomposée, il se forme un oxybromure et de l'hydrogène se dégage.

A l'égard des corps composés, le brome se comporte encore comme le chlore.

A froid, le brome décompose l'eau sous l'influence de la lumière; l'eau de brome qui n'est pas conservée dans un lieu obscur devient acide par suite de la formation d'acide bromhydrique. Cette décomposition se produit même dans l'obscurité, si l'on fait intervenir un corps facilement oxydable : l'eau de brome est un oxydant, elle transforme les acides sulfureux et arsénieux en acides sulfurique et arsénique.

Au rouge vif, le brome décompose l'eau partiellement, mais cette décomposition est très faible, elle est limitée par la réaction inverse de l'oxygène sur l'acide bromhydrique, laquelle est intégrale au-dessous de 500° et presque totale au-dessus.

Pour les oxydes métalliques, on ne peut que répéter littéralement ce que nous avons dit (124) pour le chlore agissant soit à froid, soit à chaud : ainsi, en particulier, le brome transforme une solution concentrée de potasse ou de baryte en un mélange de bromure et de bromate.



Avec les substances organiques, le brome peut produire des oxydations ou bien donner naissance soit à des composés d'addition, soit à des produits de substitution.

148. Caractères du brome. — Comme le chlore, le brome se rencontre à l'état libre.

A l'état de vapeur, il ne pourrait guère être confondu qu'avec le peroxyde d'azote; par agitation avec de la potasse, ces vapeurs disparaissent, et, en ajoutant au liquide de l'acide azotique jusqu'à réaction acide, puis de l'azotate d'argent, on aura un précipité de bromure dans le cas du brome, rien dans celui du peroxyde d'azote.

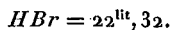
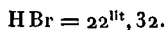
L'eau de brome se reconnaît facilement à sa couleur et à sa propriété de déplacer l'iode des iodures. Agitée avec un peu de sulfure de carbone, elle communique à ce liquide une coloration jaune ou rouge, tandis que, dans les mêmes conditions, l'eau iodée lui donnerait une coloration violette.

149. Usages. — Le brome libre n'a pas d'usages nombreux : on ne l'emploie guère qu'en Chimie organique pour produire des phénomènes de substitution. On l'utilise quelquefois comme antiseptique. Il sert à préparer quelques matières colorantes; mais la majeure partie du brome produit industriellement est transformée en bromures, qui ont un certain nombre d'applications en Médecine et en Photographie.

COMBINAISON DU BROME AVEC L'HYDROGÈNE.

Le brome ne forme avec l'hydrogène qu'une seule combinaison, l'acide bromhydrique.

ACIDE BROMHYDRIQUE.

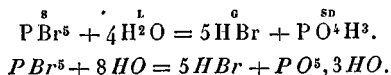


Historique. — L'acide bromhydrique a été découvert et étudié par Balard.

150. Préparation. — Cet acide, à l'état gazeux, ne peut être obtenu par une réaction semblable à celle que l'on emploie généralement pour produire l'acide chlorhydrique, parce que l'acide sulfu-

rique concentré décompose l'acide bromhydrique (152). On peut, cependant, utiliser l'acide sulfurique pour obtenir rapidement une solution *étendue* d'acide bromhydrique; il suffit de verser, jusqu'à cessation de précipité, de l'acide sulfurique étendu dans une solution de bromure de baryum et de séparer le sulfate de baryum par filtration.

Pour préparer l'acide gazeux, on a recours à l'action de l'eau sur les bromures de phosphore; tous deux sont décomposés par l'eau et donnent de l'acide bromhydrique, en même temps que de l'acide phosphoreux ou de l'acide phosphorique, suivant que l'on a pris le tribromure ou le pentabromure.



Pratiquement, on ne prépare pas le bromure de phosphore; on se borne à mettre en présence l'eau, le brome et le phosphore et l'on opère de la manière suivante. Dans un petit ballon (*fig. 41*), on introduit du phosphore rouge (1) et un peu d'eau; au col du ballon on adapte un bouchon, traversé par un tube à brome (c'est une ampoule A munie d'un robinet R). Le tube de dégagement se rend au fond d'un flacon sec; si l'on veut recueillir le gaz; il plonge légèrement dans l'eau s'il s'agit de préparer une solution d'acide bromhydrique; dans ce dernier cas, il est bon de munir le tube abducteur d'un renflement B afin d'éviter que, par absorption, le liquide du flacon F ne puisse remonter dans le ballon C. On règle l'ouverture du robinet R de manière que le brome tombe goutte à goutte dans le ballon, et l'acide bromhydrique se dégage immédiatement; à la fin de l'opération, on peut chauffer légèrement pour activer le dégagement.

L'acide bromhydrique entraîne un peu de vapeur de brome en se dégageant; si l'on veut éliminer cette vapeur, on fait passer le gaz, avant de le recueillir, dans un tube en U contenant de très petits fragments de phosphore blanc séparés les uns des autres par du verre cassé, humecté d'eau. Le gaz est ensuite desséché, soit au moyen du bromure de calcium fondu, soit au moyen de l'anhydride phosphorique.

(1) Le phosphore blanc donnerait une réaction très vive, qui amènerait infailliblement l'explosion de l'appareil.

Un procédé commode, pour obtenir une solution étendue d'acide bromhydrique, consiste à faire passer, dans l'eau de brome, un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à décoloration.

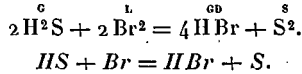
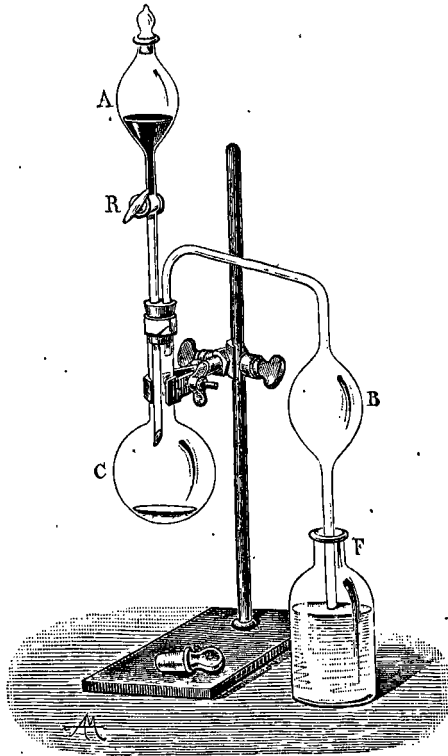


Fig. 41.



Pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique, on maintient le liquide à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne noircisse plus les sels de plomb. L'acide bromhydrique ainsi préparé peut renfermer de petites quantités d'acide sulfurique, provenant de l'oxydation de l'acide sulfhydrique par l'eau de brome.

Enfin, comme nous l'avons vu, le brome donne, avec un certain nombre de matières organiques, des produits de substitution : dans ces réactions il se dégage de l'acide bromhydrique, et l'on a ainsi une méthode qui permet de préparer facilement ce composé.

C'est la naphthaline qui paraît donner les meilleurs résultats : en faisant tomber du brome goutte à goutte sur cet hydrocarbure solide, l'acide bromhydrique se dégage, sans qu'il soit nécessaire de chauffer, mais le gaz ainsi obtenu n'est pas absolument pur.

151. Propriétés physiques. — L'acide bromhydrique est un gaz incolore, d'une odeur forte et irritante, d'une saveur très acide. Sa densité est égale à 2,71. Faraday l'a liquéfié en le refroidissant à la température de -73° et a ainsi obtenu un liquide incolore qui se solidifie à -87° .

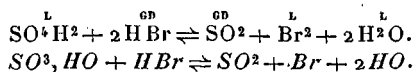
L'acide bromhydrique est très soluble dans l'eau, et il l'est beaucoup plus que l'acide chlorhydrique : à 10° , l'eau en dissout environ 600 fois son volume. Cette dissolution est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur, dû à une combinaison des deux corps, et c'est à la formation de cet hydrate qu'il faut attribuer la propriété que possède le gaz de répandre à l'air humide d'épaisses fumées blanches; la solution saturée se comporte, à cet égard, comme le gaz.

152. Propriétés chimiques. — L'acide bromhydrique n'est pas décomposé par la chaleur seule à 700° , mais à une température plus élevée il est dissociable comme l'acide chlorhydrique.

De même que l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique ne réagit que sur un petit nombre de métalloïdes. Le fluor et le chlore en mettent le brome en liberté. L'oxygène, un peu au-dessous de 500° , le décompose totalement en eau et brome libre; au-dessus de cette température, la décomposition devient limitée. Le phosphore chauffé en vase clos, entre 100° et 120° , avec une solution d'acide bromhydrique, donne de l'acide phosphoreux et du bromure de phosphonium PH^4Br .

Avec les métaux, l'acide bromhydrique se comporte comme l'acide chlorhydrique (135). En général, la réaction est plus facile qu'avec ce dernier : ainsi l'acide bromhydrique ne peut être conservé sur la cuve à mercure, ce métal le décomposant lentement à froid. L'or et le platine sont sans action sur l'acide bromhydrique.

Les oxydes et les sulfures basiques sont transformés en bromures correspondants par l'acide bromhydrique; quant aux composés oxygénés acides, un assez grand nombre sont réduits, avec mise en liberté de brome : c'est le cas de l'acide bromique et de l'acide sulfurique.



Cette réaction n'a lieu que pour des liquides concentrés; en liqueur étendue, c'est la réaction inverse qui tend à se produire (147). Le permanganate de potassium est de même réduit par l'acide bromhydrique.

153. *Hydrate d'acide bromhydrique.* — L'acide bromhydrique ne forme qu'un seul hydrate nettement caractérisé, $\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$, correspondant à l'hydrate d'acide chlorhydrique. C'est un corps solide qui a été obtenu par M. Berthelot en faisant passer un courant d'acide bromhydrique dans une solution de ce gaz saturée à 0° et refroidie vers -25°. Sous la pression atmosphérique, cet hydrate fond à -11° sans se décomposer.

154. *Composition.* — Balard l'a déterminée par la méthode qu'avaient employée Gay-Lussac et Thenard pour l'acide chlorhydrique et qui consiste à décomposer l'acide bromhydrique par le potassium. Il a ainsi trouvé qu'un volume V d'acide bromhydrique contenait un volume $\frac{V}{2}$ d'hydrogène; l'équation des poids permet de déduire de ce résultat le volume x de la vapeur de brome :

$$V\delta = \frac{V}{2}\delta' + x\delta'',$$

$$40,5V = \frac{V}{2} + 80x,$$

$$x = \frac{40V}{80} = \frac{V}{2}.$$

L'acide bromhydrique est donc formé de volumes égaux d'hydrogène et de vapeur de brome unis sans condensation : sa formule sera HBr .

155. *Caractères de l'acide bromhydrique et des bromures.* — Les bromures sont solubles dans l'eau, à l'exception de ceux des métaux dont les chlorures sont insolubles (138). L'acide bromhydrique et les bromures présentent d'ailleurs les plus grandes analogies avec l'acide chlorhydrique et les chlorures.

L'azotate d'argent donne, avec l'acide bromhydrique et ses sels, un précipité de bromure d'argent, insoluble dans l'acide azotique étendu, très soluble dans le cyanure de potassium. Le bromure d'argent se distingue du chlorure parce qu'il est légèrement jaunâtre et beaucoup moins soluble dans l'ammoniaque.

L'acide sulfurique concentré seul, ou mieux en présence du bioxyde de manganèse, donne, à chaud, avec les bromures, un dégagement de brome facile à reconnaître à sa couleur et à son odeur.

L'eau de chlore déplace le brome de l'acide bromhydrique et des bromures; le liquide prend alors une coloration rouge jaunâtre. C'est une réaction très

sensible, qui permet de reconnaître des traces de bromure, si l'on a soin d'ajouter au liquide une petite quantité de sulfure de carbone ou de chloroforme : en agitant, après addition d'une goutte d'eau de chlore, le brome se rassemble dans le liquide non miscible à l'eau et lui communique une couleur orangée plus facile à percevoir, puisque le brome est réparti dans un moindre volume de liquide.

Enfin, l'acide azotique chargé de produits nitreux et étendu d'eau ne déplace pas le brome des bromures en solution étendue (différence avec les iodures).

IODE.

$$I^2 = 22^{\text{lit}}, 32.$$

$$I = 11^{\text{lit}}, 16.$$

Poids atomique..... 127

Équivalent..... 127

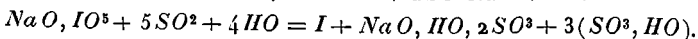
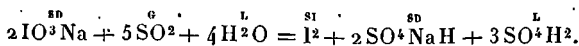
Historique. — L'iode a été découvert en 1812 par Courtois, qui le retira des eaux mères des cendres de varechs ; mais c'est Gay-Lussac qui a caractérisé l'iode comme corps simple et en a décrit les principales propriétés.

156. État naturel. — De même que le chlore et le brome, l'iode ne se rencontre pas à l'état libre. A l'état d'iodure et plus rarement d'iodate, il se trouve, mais toujours en faibles quantités, dans un grand nombre de corps inorganiques et organiques. Certaines sources salées, l'eau de la mer, l'azotate de sodium brut, contiennent des iodures et des iodates ; le phosphate de calcium naturel renferme aussi de l'iode. Un grand nombre de plantes marines (fucus) et d'animaux marins (huîtres, morues, éponges) ont la propriété d'absorber les iodures de l'eau de mer, en réalisant ainsi une concentration naturelle des iodures solubles. C'est à l'iode qu'elle renferme que l'huile de foie de morue doit en partie ses propriétés médicinales, et ce sont les cendres des plantes marines qui, pendant longtemps, ont été la seule matière première utilisée pour l'extraction de l'iode.

157. Préparation. — L'iode s'extrait aujourd'hui de l'azotate de sodium brut et des eaux mères des cendres de varechs.

158. Traitement de l'azotate de sodium brut. — L'azotate de sodium du Chili ne renferme que des traces d'iode (0,5 pour 100 au plus), à l'état d'iodure et surtout d'iodate. Cet azotate étant purifié par une cristallisation avant d'être livré au commerce, l'iode se concentre dans l'eau mère et c'est ce liquide qui sert à son extraction.

On précipite d'abord l'iode de l'iodate au moyen d'un courant d'anhydride sulfureux, ou mieux au moyen de sulfite acide de sodium.

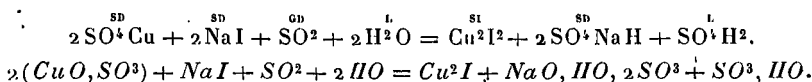


Dans cette opération, il est nécessaire que l'iode ne puisse se trouver en présence d'un excès d'acide sulfureux (162); aussi faut-il effectuer un essai préalable pour déterminer les proportions de l'un et l'autre de ces deux corps qu'il convient d'employer.

L'iode précipité est séparé par filtration, puis l'on évapore le liquide clair, pour faire cristalliser une nouvelle quantité d'azotate de sodium et concentrer l'iodure de sodium. L'extraction de l'iode de cette nouvelle eau mère s'effectue alors, soit en déplaçant directement l'iode de l'iodure, soit en le précipitant à l'état d'iodure cuivreux, que l'on décompose ultérieurement.

Dans le premier cas, on fait passer dans le liquide un courant de chlore en essayant fréquemment la liqueur, de façon à s'assurer que la précipitation est complète et à ne pas laisser arriver un excès de chlore qui transformerait l'iode en acide iodique (1). On laisse reposer, on décante et le précipité d'iode est séparé de l'eau mère au moyen de filtres-presses.

Dans le second cas, on précipite l'iode à l'état d'iodure cuivreux, en ajoutant au liquide du sulfate de cuivre et du sulfite acide de sodium.



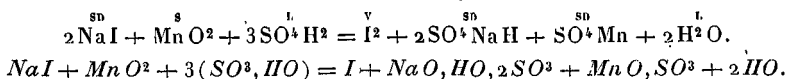
On extrait l'iode de ce précipité en le chauffant avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

159. *Traitement des eaux mères des cendres de varechs.* — Le varech, desséché au soleil, est d'abord soumis à l'action de la chaleur qui détruit la matière organique. Cette calcination, qui s'effectuait autrefois à l'air libre, occasionnait une perte d'iode notable; aujourd'hui, elle s'opère à l'abri de l'air dans des cylindres en fer. Les cendres ainsi obtenues renferment de 0,2 à 2 pour 100 d'iode à l'état d'iodures; elles contiennent, en outre, de petites quantités de bromures, puis surtout des carbonates, chlorures, sulfates, sulfites et sulfures alcalins. Par des lessivages méthodiques et des cristallisations successives, on peut séparer les carbonates, chlorures et sulfates, et l'on obtient une eau mère qui sert à l'extraction de l'iode et du brome.

(1) On reconnaît que ce résultat est atteint à ce que la liqueur claire ne précipite plus alors, ni par l'addition de chlore, ni par celle d'une petite quantité de la solution d'iodure.

On commence par éliminer les sulfures et sulfites par une addition d'acide sulfurique : il se dégage des gaz sulfhydrique et sulfureux et il se forme un dépôt de soufre; on porte à l'ébullition, on laisse déposer et l'on décante. Pour retirer l'iode de ce liquide, on emploie, suivant les localités, tantôt le chlore, en évitant un excès de ce gaz pour ne pas mettre le brome en liberté, tantôt le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique; dans ce dernier cas, l'opération doit aussi être dirigée de façon à laisser tout le brome dans le résidu.

La réaction s'effectue dans des chaudières en fer, chauffées vers 60°, et qui peuvent être fermées au moyen de couvercles en plomb portant deux tubulures : l'une sert pour l'introduction du bioxyde de manganèse, l'autre pour le dégagement des vapeurs; celle-ci communique avec une série de récipients en terre, où s'effectue la condensation de l'iode. Dans chacune de ces chaudières, on introduit le liquide avec tout l'acide sulfurique nécessaire à la mise en liberté de l'iode et du brome; le bioxyde de manganèse est ajouté peu à peu, jusqu'à ce que l'iode cesse de se dégager; à ce moment, on enlève les récipients, on les remplace par d'autres, destinés à la condensation du brome, et l'on continue l'addition de bioxyde de manganèse. La formule suivante rend compte de la mise en liberté de l'iode :



160. **Impuretés et purification de l'iode.** — L'iode obtenu par ces différents procédés n'est pas pur; il renferme du chlore, du brome et des sels alcalins qu'il a entraînés mécaniquement. On le purifie sur place en le sublimant une ou deux fois; mais ce produit, que l'on vend dans le commerce comme iode pur, contient encore de petites quantités de chlore et de brome.

Pour l'obtenir tout à fait pur, Stas a eu recours au procédé suivant : l'iode bisublimé est dissous dans une solution d'iodure de potassium, qui convertit le chlore et le brome en chlorure et bromure, puis on ajoute de l'eau à ce liquide, de manière à précipiter l'iode, qui est presque insoluble dans l'eau. Ce précipité est lavé, desséché et distillé sur de la baryte caustique en poudre (1).

161. **Propriétés physiques.** — L'iode est un corps solide, gris

(1) Cette baryte est destinée à retenir les dernières traces d'humidité. Contrairement à ce que l'on observe pour le chlore, l'iode est sans action sur elle à température élevée; mais, inversement, l'iodure de baryum se transforme en baryte quand on le chauffe à l'air.

noirâtre, doué de l'éclat métallique; il possède une odeur particulière rappelant celles du chlore et du brome, mais qui est, cependant, moins pénétrante. Sa densité est égale à 4,95.

Il fond à 114° et bout au-dessus de 200°, mais se vaporise sensiblement à la température ordinaire. Sa vapeur est d'une belle couleur violette à laquelle l'iode doit son nom. Cette vapeur présente une propriété très remarquable, découverte par M. Le Roux : elle réfracte plus fortement la lumière rouge que la lumière violette (dispersion anormale).

La densité de la vapeur d'iode a été l'objet d'un grand nombre de déterminations, qui prouvent toutes que cette densité est loin d'être constante. Le Tableau suivant contient les valeurs trouvées pour différentes températures, ainsi que le rapport $\frac{D}{\Delta}$ de la densité expérimentale D à la densité théorique $\Delta = 127 \times 0,0692$, ou 8,79, calculée pour un poids moléculaire égal à 254.

Températures.	Densités.	$\frac{D}{\Delta}$.	Expérimentateurs.
300.....	8,82	1,00	Dumas.
440.....	8,70	0,99	Deville et Troost.
665.....	8,57	0,97	Troost.
682.....	8,53	0,97	Crafts et Meier.
878.....	8,11	0,92	Id.
1030.....	6,83	0,78	Id.
1250.....	5,65	0,64	Troost.
1280.....	5,57	0,63	Crafts et Meier.
1390.....	5,23	0,59	Id.

Ces chiffres montrent que la densité de l'iode, qui reste constante jusqu'à 600°, décroît progressivement, à partir de cette température, jusque vers 1500°, et prend à cette température une valeur, qui n'est pas encore parfaitement déterminée, mais qui, d'après les expériences de MM. Crafts et Meier, semble être voisine de 4,5 et donnerait, pour le rapport $\frac{D}{\Delta}$, un chiffre voisin de 0,5.

Il en résulterait que la molécule d'iode qui, aux basses températures, est formée de deux atomes, n'en contiendrait plus qu'un à température élevée (74). Ce dédoublement, qui paraît vraisemblable, serait d'accord avec les expériences de M. Troost, qui prouvent qu'à température constante la densité de la vapeur d'iode diminue avec la pression.

L'iode est à peine soluble dans l'eau pure et communique à ce liquide une teinte brun clair; mais sa solubilité devient très notable si l'eau contient de l'acide iodhydrique ou de l'iodure de potassium. L'iode se dissout dans l'alcool (teinture d'iode), dans l'éther et plus facilement encore dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. Aucune de ces solutions ne présente exactement la même

coloration : avec l'alcool et l'éther le liquide est brun ; avec la benzine, rouge violacé ; avec le chloroforme et le sulfure de carbone, violet, et, en employant un assez grand nombre de liquides organiques comme dissolvants, on peut obtenir une gamme continue de couleurs allant du brun au violet en passant par le rouge.

162. Propriétés chimiques. — Par l'ensemble de ses propriétés, l'iode vient se ranger à la suite du chlore et du brome. Son affinité est moindre que la leur pour l'hydrogène et les métaux, mais plus grande, au contraire, pour l'oxygène. Ainsi, tandis que le chlore et le brome déplacent l'iode de l'acide iodhydrique et des iodures, l'iode met en liberté le chlore de l'acide chlorique, qui se transforme alors en acide iodique ; les iodates sont plus stables que les chlorates.

L'hydrogène ne se combine pas à l'iode sous l'influence de la lumière. Sous l'action de la chaleur, la combinaison est très incomplète en raison de la facile dissociation de l'acide iodhydrique.

L'oxygène ne se combine pas à l'iode dans les conditions ordinaires ; mais, sous l'influence de l'effluve, il se forme un mélange de composés oxygénés ; avec l'ozone on obtient de l'acide iodique.

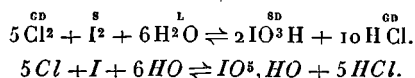
Le phosphore au contact de l'iode fond, puis s'enflamme par suite de la chaleur dégagée par la formation des iodures de phosphore.

L'azote et le carbone ne se combinent pas directement à l'iode.

L'iode se combine facilement aux métaux, sous l'action de la chaleur, ou à froid en présence de l'eau.

Sans action sur l'eau à température élevée, l'iode, de même que le chlore, peut décomposer ce liquide à froid, en présence de certains corps ; mais, tandis que, dans ces conditions, le chlore jouait toujours le rôle de corps oxydant et s'unissait, par conséquent, à l'hydrogène de l'eau, l'iode s'empare tantôt de l'hydrogène, tantôt de l'oxygène. Cette double tendance de l'iode à s'unir à l'un ou l'autre de ces deux corps peut être démontrée par l'expérience suivante.

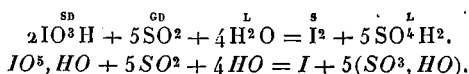
On prend une solution étendue d'iodure de potassium, que l'on additionne de quelques gouttes d'empois d'amidon (163), puis on y verse un peu d'eau de chlore : l'iode est déplacé, et la liqueur se colore en bleu. Si l'on ajoute un excès d'eau de chlore, celui-ci joue le rôle d'oxydant vis-à-vis de l'iode qui passe à l'état d'acide iodique, et la coloration bleue disparaît.



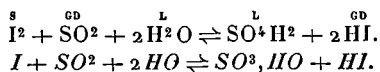
G. ET C.

. 11

En versant maintenant une petite quantité d'acide sulfureux dans la liqueur, celui-ci réduit l'acide iodique; l'iode est à nouveau mis en liberté, et la couleur bleue reparait.



Enfin, si l'acide sulfureux est employé en excès, l'iode agit comme oxydant, le transforme en acide sulfurique et passe lui-même à l'état d'acide iodhydrique : la coloration disparaît à nouveau.



L'iode a peu d'action sur les oxydes métalliques : il n'y a guère que les oxydes de potassium, de sodium, d'argent et de mercure dont il puisse déplacer l'oxygène; mais il est sans action sur les oxydes des autres métaux dont les iodures sont, au contraire, décomposables par l'oxygène.

Avec les solutions alcalines, et *quelle que soit leur concentration*, l'iodé donne toujours un iodure et un iodate.

163. **Caractères de l'iode.** — L'iode est un des corps les plus faciles à caractériser : la coloration violette de sa vapeur, sa propriété de donner une solution violette dans le sulfure de carbone, ne sont communes à aucun autre corps.

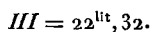
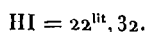
Dans le cas où l'iode ne se trouve qu'en très faibles quantités, l'un des réactifs les plus sensibles, auxquels on puisse avoir recours, est l'empois d'amidon : celui-ci prend, en présence de traces d'iode, une coloration bleue tout à fait caractéristique. Cette réaction ne se produit qu'avec l'iode *libre*, les iodures et les iodates ne la donnent pas, et, de plus, elle n'a lieu qu'à froid : si l'on chauffe vers 70° le liquide où la coloration s'est développée, celle-ci disparaît pour paraître à nouveau par refroidissement.

164. **Usages.** — L'iode libre et les iodures sont utilisés en Médecine et dans les laboratoires; les iodures sont aussi employés en Photographie.

COMBINAISON DE L'IODE AVEC L'HYDROGÈNE.

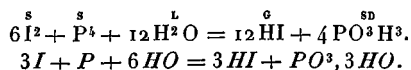
L'iode ne forme avec l'hydrogène qu'un seul composé, l'acide iodhydrique.

ACIDE IODHYDRIQUE.



Historique. — L'acide iodhydrique a été découvert et étudié par Gay-Lussac.

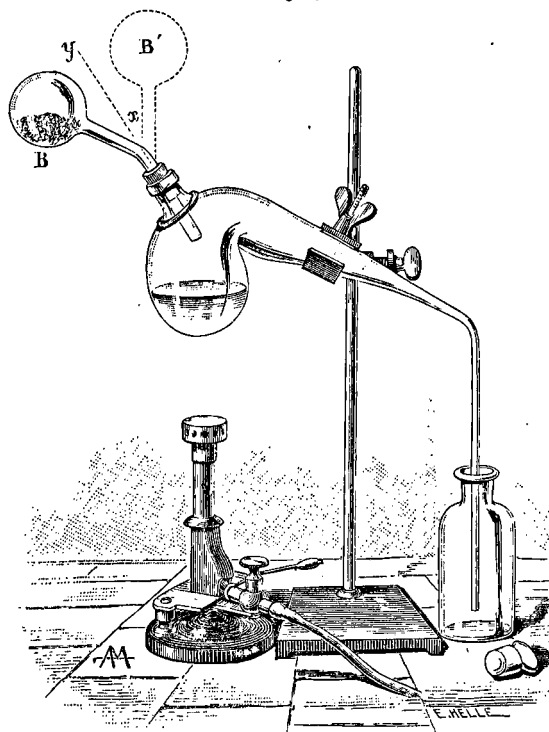
165. **Préparation.** — Ce composé se prépare comme l'acide bromhydrique, et pour une raison analogue (150), car il possède la propriété de réduire, plus facilement encore, l'acide sulfurique. On décompose par l'eau le triiodure de phosphore ou, plutôt, l'on fait réagir l'iode sur un mélange d'eau et de phosphore rouge.



Il est même préférable d'employer, pour un atome de phosphore, cinq atomes d'iode, au lieu de trois, parce que l'acide phosphoreux est alors oxydé et transformé en acide phosphorique, de sorte qu'il n'y a plus à craindre que, sous l'action de la chaleur, l'acide phosphoreux ne donne du phosphure d'hydrogène (435).

L'opération s'effectue dans une cornue tubulée (fig. 42), dont le

Fig. 42.



col est soudé à un tube de verre recourbé, et au fond de laquelle on a mis du phosphore rouge, recouvert d'une petite quantité d'eau.

Pour obtenir un dégagement régulier, il faut n'introduire l'iode que peu à peu. Dans ce but, il est commode d'utiliser la disposition, proposée par M. Étard, et qui consiste à placer l'iode dans un ballon B, dont le col recourbé est rodé dans la tubulure de la cornue; en le faisant tourner lentement autour de l'axe xy , l'iode tombe dans la cornue et, pour la position B', le ballon se vide complètement. On peut encore utiliser le même appareil que pour l'acide bromhydrique (ballon et tube à brome) et placer dans le tube à brome une solution d'iode dans l'iodure de potassium. Dans les deux cas, on chauffe légèrement pour faire dégager le gaz qui, à froid, resterait presque totalement dissous dans l'eau.

Le gaz est recueilli par déplacement, comme l'on fait pour le chlore, et, si l'on veut préparer une solution, on le fait arriver dans l'eau par un tube muni d'une ampoule (*fig. 41*), afin d'éviter les absorptions.

Pour préparer une solution étendue d'acide iodhydrique, on peut aussi faire passer un courant d'acide sulfhydrique dans de l'eau tenant de l'iode en suspension. Il se dépose du soufre; quand le liquide est décoloré, on filtre et l'on porte à l'ébullition pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique. Ce procédé fournit une solution qui ne peut guère renfermer plus de 40 pour 100 d'acide, parce que, au-dessus de cette concentration, l'acide iodhydrique attaque le soufre, en donnant de l'acide sulfhydrique et des combinaisons mal connues de l'iode et du soufre.

166. Propriétés physiques. — L'acide iodhydrique est un gaz incolore, d'une odeur suffoquante et d'une saveur fortement acide. Sa densité est égale à 4,44. Il a été liquéfié par Faraday à 0°, sous une pression de 4^{atm}, et solidifié à — 55°.

L'acide iodhydrique est très soluble dans l'eau, moins cependant que les acides chlorhydrique et bromhydrique; à 10°, l'eau en dissout environ 425 fois son volume. Au contact de l'air humide, il répand d'épaisses fumées blanches.

167. Propriétés chimiques. — La chaleur dissocie facilement l'acide iodhydrique : il suffit de plonger, dans un flacon rempli de ce gaz, un fil de platine chauffé au rouge pour voir apparaître la couleur violette caractéristique de la vapeur d'iode. Cette dissociation a été étudiée avec grand soin par M. Lemoine (72).

L'acide iodhydrique gazeux, parfaitement sec, se décompose lente-

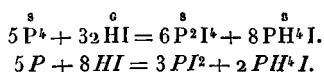
ment sous l'influence de la lumière solaire et, avec le temps, cette décomposition devient totale, puisque l'iode et l'hydrogène ne se combinent pas dans ces conditions. L'acide sec se conserve sans altération dans l'obscurité. Quant à la solution aqueuse d'acide iodhydrique, elle n'est pas décomposée par la lumière, si elle est parfaitement privée d'oxygène.

Tous les métalloïdes, à l'exception de l'hydrogène, de l'azote et du carbone, réagissent sur l'acide iodhydrique.

Le fluor, le chlore et le brome déplacent l'iode de l'acide iodhydrique.

L'oxygène réagit lentement à froid, plus rapidement à chaud : il se forme de l'eau et l'iode est mis en liberté. En présence de l'eau, la décomposition est plus rapide : une solution de ce gaz, conservée dans un flacon mal bouché, devient bientôt brune et laisse ensuite déposer de gros cristaux d'iode, lorsque le liquide est complètement saturé.

Le phosphore, sous l'influence d'un courant d'acide iodhydrique, fond et se transforme en un mélange de biiodure de phosphore et d'iodure de phosphonium.



L'acide iodhydrique, gazeux ou en solution, est facilement décomposé par la plupart des métaux ; c'est parce que le mercure attaque ce gaz à froid qu'on ne peut recueillir l'acide iodhydrique sur ce liquide.

Vis-à-vis d'un grand nombre de composés oxygénés, l'acide iodhydrique joue le rôle d'un réducteur énergétique : il réduit l'acide iodique, transforme l'acide azotique en peroxyde d'azote, l'acide sulfurique en acide sulfureux. Il se comporte de même à l'égard de presque tous les composés organiques, qui sont transformés en hydrocarbures, lorsqu'on les chauffe vers 250° avec une solution concentrée de cet acide.

On ne connaît pas d'hydrate solide de l'acide iodhydrique, correspondant à ceux des acides chlorhydrique et bromhydrique.

Quand on distille une solution concentrée ou étendue de cet acide, la température se fixe, au bout de peu de temps, à 127°. Ce fait, analogue à celui que l'on observe dans la distillation des solutions d'acide chlorhydrique (136), et qui se produit pour la distillation d'un grand nombre de mélanges liquides, ne peut être considéré comme démontrant l'existence d'un hydrate dans ce liquide.

168. Composition. — L'analyse de l'acide iodhydrique n'a jamais été faite, à proprement parler. Gay-Lussac, qui a découvert ce corps, en a déduit la composition des analogies que présentent l'iode et le chlore, l'acide iodhydrique et l'acide chlorhydrique. L'acide iodhydrique serait donc formé de volumes égaux de vapeur d'iode et d'hydrogène, unis sans condensation. L'exactitude de cette hypothèse se trouve confirmée par la détermination des densités de l'acide iodhydrique et de la vapeur d'iode : ces valeurs, substituées dans l'équation des poids, conduisent à une identité.

$$\begin{aligned} 2V\delta &= V\delta' + V\delta'', \\ 2 \times 64V &= V(1 + 127). \end{aligned}$$

169. Caractères de l'acide iodhydrique et des iodures. — Les iodures présentent de grandes analogies avec les chlorures et les bromures, mais il existe cependant quelques différences : ainsi, le chlorure mercurique est soluble dans l'eau, tandis que l'iodure est insoluble ; les chlorures de plomb et de mercure sont blancs, l'iodure de plomb est jaune, l'iodure mercurieux vert, l'iodure mercurique rouge.

L'azotate d'argent donne avec l'acide iodhydrique et ses sels un précipité blanc jaunâtre d'iodure d'argent, qui noircit à la lumière ; ce composé, soluble dans le cyanure de potassium, est insoluble dans l'ammoniaque, mais blanchit au contact de ce réactif.

Les iodures solubles donnent, avec les sels de plomb, un précipité jaune d'iodure de plomb et, avec les sels mercuriques, un précipité rouge d'iodure mercurique, soluble dans l'iodure de potassium.

Un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique met en liberté l'iode des iodures solubles ou insolubles ; il en est de même de l'eau de chlore et de l'acide azotique nitreux étendu d'eau. Cet iode colore l'eau en brun, mais la réaction devient beaucoup plus sensible si l'on ajoute au liquide quelques gouttes d'empois d'amidon, qui prend une coloration bleue, ou un peu de sulfure de carbone qui, par agitation, rassemble l'iode et se colore en violet. Il faut toutefois remarquer que, si l'on emploie le chlore, on doit éviter d'en mettre un excès, parce qu'alors l'iode se transformerait en acide iodique (162), qui ne colore ni le sulfure de carbone ni l'empois d'amidon ; avec l'acide azotique nitreux, il n'y a rien de semblable à craindre.

DEUXIÈME FAMILLE.

OXYGÈNE.

$$O^2 = 22^{\text{lit}}, 32.$$

$$O = 5^{\text{lit}}, 58.$$

Poids atomique..... 16 Équivalent..... 8

Historique. — L'oxygène a été découvert, en 1774, par Priestley, qui l'obtint en décomposant, par la chaleur, l'oxyde rouge de mercure. Lavoisier étudia les principales propriétés de ce gaz, et c'est à lui que revient l'honneur d'avoir mis en évidence le rôle important qu'il joue dans les combustions et la respiration.

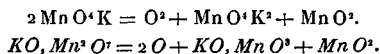
Il donna à ce gaz le nom d'oxygène (ὄξυς, acide, γεννάω, j'engendre), pour rappeler que la combustion d'un corps, dans ce gaz, est généralement accompagnée de la formation d'un composé acide.

170. État naturel. — L'oxygène est le plus abondant de tous les corps que l'on rencontre à la surface de la Terre. A l'état de liberté, l'atmosphère qui entoure le globe terrestre en contient plus de 10^{19} kilogrammes; à l'état de combinaison, l'eau en renferme les $\frac{8}{9}$ de son poids, et les silicates, qui forment la majeure partie de la croûte terrestre, en contiennent environ la moitié du leur; c'est un élément que l'on retrouve dans tous les êtres organisés.

171. Préparation. — Il existe un grand nombre de procédés de préparation de l'oxygène, mais tous se ramènent à deux procédés généraux : 1° décomposition, par la chaleur, d'un oxyde métallique⁽¹⁾ ou du sel alcalin d'un acide riche en oxygène⁽²⁾; 2° décomposi-

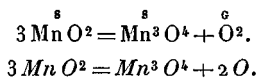
(1) Les oxydes des métaux précieux sont les seuls qui se dédoublent totalement en métal et en oxygène, sous l'influence de la chaleur; les oxydes d'argent et de mercure fournissent ainsi de l'oxygène très pur, mais le prix élevé de ces composés s'oppose à leur emploi. Quant aux oxydes des autres métaux, il n'y a que les peroxydes qui puissent donner de l'oxygène, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur; le résidu de la décomposition est alors, non pas le métal, mais l'oxyde que fournirait le métal, si ce dernier était chauffé dans un courant d'oxygène.

(2) Parmi ces sels, le permanganate de potassium est celui qui convient le mieux pour préparer de petites quantités d'oxygène pur; sa décomposition se produit à une température peu élevée et fournit un courant d'oxygène facile à régler. Le résidu de cette décomposition est constitué par un mélange de manganate de potassium et de bioxyde de manganèse.



tion d'un peroxyde (oxyde singulier ou oxyde acide) par un acide.

172. *Préparation par le bioxyde de manganèse.* — Le bioxyde de manganèse est un corps noir, que l'on trouve dans la nature et qui est généralement mélangé de carbonate et d'azotate de calcium, ainsi que d'une petite quantité de sesquioxyde de manganèse hydraté. Quand on soumet ce produit à l'action de la chaleur, le bioxyde se dédouble en laissant dégager le tiers de son oxygène et se transformant ainsi en un oxyde inférieur, l'oxyde brun de manganèse.



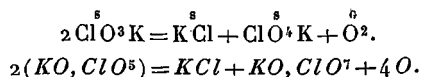
La décomposition s'effectue dans une cornue en grès chauffée au rouge, au moyen d'un fourneau à réverbère.

Ce procédé fournit un gaz impur, car, sous l'influence de la chaleur, le carbonate et l'azotate de calcium, contenus dans le bioxyde de manganèse, se décomposent en donnant de l'anhydride carbonique et de l'azote.

L'anhydride carbonique peut être enlevé au moyen d'une solution de potasse, mais on ne connaît pas de procédé qui permette d'éliminer l'azote.

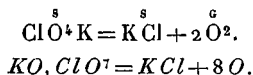
173. *Préparation par le chlorate de potassium.* — Le chlorate de potassium, soumis à l'action de la chaleur, se décompose, à une température un peu inférieure au rouge, et laisse dégager de l'oxygène; l'opération s'effectue dans une cornue en verre peu fusible.

En chauffant avec précaution, on voit d'abord le chlorate se liquéfier, puis ensuite des bulles gazeuses se dégager de la masse liquide; si, à partir de ce moment, on maintient la température constante, le dégagement gazeux s'arrête au bout d'un certain temps, et la masse contenue dans la cornue se solidifie : la réaction est terminée pour la température à laquelle on a opéré. Dans ces conditions, la moitié seulement du chlorate de potassium s'est dédoublée en chlorure et oxygène, l'autre moitié s'est transformée en un composé plus stable, le perchlorate de potassium.



Mais ce perchlorate n'est pas indécomposable; si l'on chauffe

davantage, il se détruit à son tour et l'on obtient finalement du chlorure de potassium et de l'oxygène.



Toutefois, cette décomposition du perchlorate n'est pas sans présenter quelques difficultés, au point de vue pratique : en effet, ce sel ne fond qu'à une température voisine du rouge et se détruit à peu près à la même température, de sorte que, si l'on chauffe la cornue par la partie inférieure, le dégagement gazeux se produit avant que la surface du sel soit fondue; le gaz, ne trouvant pas alors d'issue vers le haut, perce le fond de la cornue qui est porté au rouge. Il est donc nécessaire de chauffer la cornue de manière à faire fondre le sel par sa surface; de plus, il faut régler soigneusement la température parce que la décomposition du perchlorate de potassium, dégageant de la chaleur, peut s'accélérer d'elle-même et devenir explosive (76), si l'on augmente encore la vitesse de décomposition par l'intervention d'une source calorifique trop intense.

174. La décomposition du chlorate de potassium peut être singulièrement facilitée, et se produire alors à une température assez basse pour qu'il n'y ait pas fusion du sel, si l'on mélange ce dernier avec certains oxydes tels que le bioxyde ou l'oxyde brun de manganèse (1). On n'a pas encore donné d'explication, absolument satisfaisante, du rôle que jouent ces oxydes dans la décomposition du chlorate; il semble cependant résulter des expériences de M. Jungfleisch et de M. Mac Leod que l'oxyde de manganèse passe d'abord à un degré plus élevé d'oxydation, puis que ce nouvel oxyde se détruit presque aussitôt, en laissant dégager de l'oxygène, et régénérant alors l'oxyde, qui produirait indéfiniment le même cycle de réactions (2).

Quoi qu'il en soit, l'oxygène, obtenu au moyen du chlorate de potassium mélangé d'oxyde de manganèse, est moins pur que celui fourni par le chlorate seul; indépendamment de l'anhydride carbo-

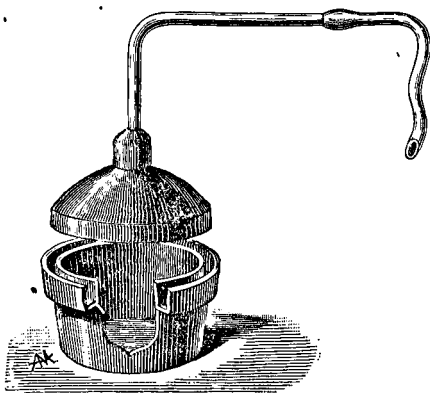
(1) Au point de vue de la pureté du gaz obtenu, l'oxyde brun est préférable au bioxyde parce que, d'après son mode de préparation, il ne pourra plus laisser dégager ni azote, ni anhydride carbonique (172).

(2) Ce phénomène peut être rapproché de celui que l'on observe en chauffant une solution d'hypochlorite de calcium additionnée de quelques gouttes d'un sel de cobalt : on obtient un dégagement régulier d'oxygène et le sel de cobalt se retrouve inaltéré après la réaction.

nique et de l'azote qui peuvent provenir du bioxyde, le gaz renferme presque toujours des composés oxygénés du chlore, que l'on élimine d'ailleurs facilement au moyen d'une solution de potasse. C'est ce procédé que l'on suit le plus souvent dans les laboratoires.

Si l'on a besoin d'une quantité un peu considérable d'oxygène, on

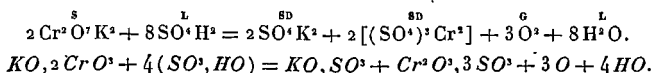
Fig. 43.



remplace la cornue en verre par la cornue dite *inexplosible*, de M. Salleron. Cet appareil (*fig. 43*) se compose d'une marmite cylindrique en fonte, dont le bord est muni d'une rigole circulaire; un couvercle, qui pénètre dans cette rigole, peut être fixé à la marmite au moyen d'un joint en plâtre. Le couvercle porte un large tube abducteur, soudé à un tube de plomb que l'on relie au gazomètre, par l'intermédiaire d'un

flacon laveur à potasse. La cornue est chauffée à l'aide d'un petit fourneau à gaz. Le joint en plâtre ne peut résister à un grand excès de pression, de sorte que, si le tube abducteur s'obstruait ou si le dégagement devenait trop rapide, le couvercle se soulèverait et l'on n'aurait pas à craindre une explosion.

175. *Préparation par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique.* — L'acide chromique, chauffé avec de l'acide sulfurique, laisse dégager de l'oxygène et se transforme en un sel vert, le sulfate de chrome. Il n'est pas nécessaire d'employer l'acide chromique lui-même; on peut le remplacer par le bichromate de potassium qui, sous l'influence d'un excès d'acide, se dédouble d'abord en sulfate de potassium et acide chromique; ce dernier subit ensuite la réaction que nous avons indiquée. La décomposition complète se trouve représentée par la formule suivante.



Ce procédé n'est guère employé pour préparer de l'oxygène gazeux; on l'utilise surtout pour oxyder certaines substances organiques, que l'on chauffe alors directement avec le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium.

176. Procédés industriels. — Les deux sources d'oxygène que l'on a, depuis longtemps, songé à utiliser industriellement sont l'eau et l'air. Nous avons déjà dit (99) que, quand on emploie l'électrolyse de l'eau pour préparer l'hydrogène, nécessaire au gonflement des aérostats; on obtient simultanément de l'oxygène pur, qui peut être livré au commerce; mais, pour le moment, l'oxygène ainsi obtenu n'est qu'un produit secondaire de la préparation de l'hydrogène.

L'extraction de l'oxygène de l'air a donné lieu à un grand nombre de recherches. L'azote ne pouvant être directement éliminé, toutes les méthodes consistent à utiliser l'oxygène de l'air pour former un composé oxygéné qui laissera ultérieurement dégager l'oxygène fixé. Mais, des divers procédés successivement proposés, et dont nous dirons quelques mots, il n'y en a qu'un seul qui fonctionne actuellement : c'est le *procédé Brin*, qui n'est qu'une modification du *procédé Boussingault*.

177. Procédé Boussingault. — Ce procédé repose sur la propriété que possède la baryte de se transformer en bioxyde de baryum, quand on la chauffe au rouge dans un courant d'air, et sur celle qu'a ce bioxyde de se dédoubler, à une température un peu plus élevée, en laissant dégager de l'oxygène pour régénérer la baryte. Mais la baryte ne se prête pas indéfiniment à ces oxydations et réductions successives; en effet, ce composé ne doit sa propriété d'absorber une grande quantité d'oxygène qu'à sa structure poreuse, qui est tout à fait semblable à celle de la pierre ponce; les variations répétées de température, auxquelles elle est soumise, amènent, au bout d'un certain temps, une désagrégation de la masse et, l'absorption ne se faisant plus que par la surface, devient à peu près insignifiante.

178. Procédé Brin. — La transformation de la baryte en bioxyde de baryum et la réaction inverse constituent un phénomène d'équilibre chimique. La baryte se transforme totalement en bioxyde dans un courant d'air à la pression atmosphérique, si la tension de dissociation du bioxyde est inférieure à la pression de l'oxygène contenu dans le courant gazeux. Le bioxyde de baryum se transforme totalement en baryte, si on le chauffe ensuite à une température assez élevée pour que sa tension de dissociation soit supérieure à la pression de l'oxygène contenu dans l'atmosphère. La pression restant constante dans le procédé Boussingault, on est obligé de produire et de détruire le bioxyde de baryum à des températures

différentes : c'est de là que résulte la désagrégation rapide de la baryte.

Dans le procédé Brin, on évite la désagrégation en opérant à température constante et faisant varier alors la pression sous laquelle se forme et se décompose le bioxyde de baryum.

La baryte est introduite dans une série de tubes verticaux en fer, ayant 3^m de hauteur et communiquant les uns avec les autres. Dans ces tubes, qui sont chauffés d'une manière constante à 700°, on comprime, jusqu'à 2^{atm}, de l'air débarrassé d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau (1) par son passage à travers un lait de chaux et une colonne de chaux vive. L'absorption de l'oxygène exige dix minutes; quand elle est terminée on fait le vide à 6^{cm} de mercure. On met de côté l'azote qui se dégage pendant la première minute et, pendant les quatre minutes suivantes, on recueille de l'oxygène; on recommence ensuite le chargement des tubes. Dans ces conditions, la baryte ne se désagrège plus et peut durer plusieurs années, si on ne la met en contact qu'avec de l'air bien dépouillé d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau.

L'oxygène obtenu par ce procédé n'est pas absolument pur : il renferme toujours de 10 à 15 pour 100 d'azote, mais la présence de cette petite quantité de gaz étranger n'a pas grand inconvénient pour les usages auxquels l'oxygène est destiné. On vend ce gaz dans le commerce soit dans des récipients en tôle, où il est comprimé à 5^{atm}, soit dans des cylindres en acier, où il est comprimé à 120^{atm}.

179. *Procédé Tessié du Motay et Maréchal.* — On faisait passer un courant d'air sur un mélange de soude et de bioxyde de manganèse chauffé au rouge; on obtenait ainsi du manganate de sodium et, en remplaçant le courant d'air par un courant de vapeur d'eau surchauffée, on régénérât le mélange de soude et de bioxyde de manganèse, tandis que l'oxygène se dégageait.

180. *Procédé Sainte-Claire Deville et Debray.* — L'acide sulfurique, tombant goutte à goutte dans un récipient chauffé au rouge, se dédouble en anhydride sulfureux, oxygène et vapeur d'eau. Les gaz traversaient un serpent, où l'acide sulfurique entraîné se condensait, puis passaient ensuite sur une colonne de pierre ponce imbibée d'eau, où l'anhydride sulfureux était retenu.

Ce procédé n'est pas, à proprement parler, un procédé d'extraction de l'oxygène de l'air, car il serait très coûteux de transformer, en acide sulfu-

(1) Dans la pratique la dessiccation n'est jamais totale et la petite quantité de vapeur d'eau conservée par l'air est indispensable à la bonne marche de l'opération.

rique, l'acide sulfureux que l'on obtient comme résidu. Deville et Debray l'avaient imaginé pour préparer l'oxygène nécessaire à la fusion du platine, qui devait servir à la construction des mètres étalons.

181. Propriétés physiques. — L'oxygène est un gaz incolore, auquel nous ne connaissons naturellement ni odeur ni saveur. Sa densité à 0° et à 76^{cm} est 1,1056 (Regnault), 1,1050 (Leduc); dans les mêmes conditions, un litre de ce gaz pèse 1^{gr},428.

Ce gaz, dont la température critique est — 118°, a été liquéfié en 1877 par MM. Cailletet et Pictet. M. Wroblewski, en refroidissant l'oxygène au moyen de l'éthylène liquide et en le soumettant à une pression de quelques atmosphères, l'a transformé en un liquide incolore, bouillant à — 181°,5 sous la pression de 74^{cm}, et qui n'a pu être solidifié à — 211°.

L'oxygène est peu soluble dans l'eau : à 0° un litre d'eau en dissout 41^{cc}. Il se dissout dans certains corps fondus, en particulier dans l'argent (1) et la litharge, et ces substances le laissent dégager au moment où elles se solidifient; quand l'argent est refroidi brusquement, le dégagement de l'oxygène, au moment où le métal se solidifie, produit à sa surface une sorte de végétation : c'est le phénomène du *rochage* de l'argent.

L'oxygène est le plus magnétique de tous les gaz.

182. Propriétés chimiques. — L'oxygène se combine directement à la plupart des corps simples : il n'y a d'exception que pour les métalloïdes de la première famille, pour l'azote et pour deux métaux, l'or et le platine (2).

Pour certains corps, tels que le phosphore, le potassium, le fer très divisé, la combinaison a lieu à la température ordinaire; mais, le plus souvent, il est nécessaire de chauffer pour déterminer la réaction en un point et celle-ci, dégageant une grande quantité de chaleur, se propage bientôt dans toute la masse. Le produit de cette combinaison, quand l'oxygène se trouve en excès, est toujours le composé le plus oxygéné du corps considéré, qui soit stable à la température à laquelle la réaction a eu lieu. C'est ainsi qu'en brûlant dans l'oxygène, le soufre se transforme en anhydride sulfu-

(1) L'argent en dissout jusqu'à 22 fois son volume.

(2) L'argent ne se combine pas à l'oxygène sous la pression atmosphérique, mais la combinaison se produit à 300° sous une pression suffisamment élevée.

reux, le phosphore en anhydride phosphorique, le carbone en anhydride carbonique.

La combinaison, qui dans l'air est souvent accompagnée d'un dégagement de lumière, devient naturellement beaucoup plus vive dans l'oxygène pur. Une allumette, dont l'extrémité carbonisée présente encore un point rouge, se rallume avec une faible détonation quand on la plonge dans l'oxygène; le soufre, le phosphore, le carbone, le fer, le magnésium, brûlent dans l'oxygène avec une grande vivacité (1).

Les corps composés, qui renferment des éléments combustibles, brûlent généralement dans l'oxygène et, si ce dernier se trouve en excès, les produits de la combustion sont les mêmes que ceux des corps simples contenus dans le corps considéré : c'est ainsi que toutes les matières organiques brûlent, à une température plus ou moins élevée, et que, pour une substance quaternaire formée, par exemple, de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène, il se forme de l'anhydride carbonique, de l'eau et de l'azote.

183. Combustions. — Les oxydations dont nous venons de parler, et qui se produisent avec dégagement de chaleur et de lumière, ont été depuis longtemps désignées sous le nom de *combustions*; l'oxygène était dit *comburant*, le corps qui s'unit à lui *combustible* (2). Mais les oxydations ne sont pas les seules combinaisons, qui se produisent avec dégagement de chaleur et de lumière; un grand nombre d'autres combinaisons sont dans le même cas (le phosphore brûle dans le chlore, l'ammoniac brûle aussi dans ce gaz, le cuivre dans la vapeur de soufre), et il était naturel d'étendre, à ces combinaisons, le mot *combustion*.

Dans le sens qu'on lui donne le plus communément, la combustion implique l'idée d'incandescence; cependant un grand nombre de combinaisons, dont la formation correspond à un grand dégagement de chaleur, peuvent se produire sans qu'il y ait élévation de température sensible. Ainsi le fer, exposé à l'air humide, se recouvre peu à peu d'un

(1) La flamme que donnent, dans ces conditions, le soufre et le carbone est peu éclairante, tandis que celle fournie par le phosphore et le magnésium est très éclatante (526).

(2) Il n'y a aucune raison pour désigner, sous des noms différents, les deux corps qui se combinent : en effet, si dans les conditions ordinaires on fait voir que l'hydrogène brûle dans l'oxygène, on peut aussi bien disposer l'expérience de manière à faire brûler l'oxygène dans une atmosphère d'hydrogène; dans ce dernier cas, l'oxygène semble être le corps combustible.

enduit brun de sesquioxyde de fer hydraté (rouille); c'est là un phénomène d'oxydation ou de combustion. La formation de la rouille dégage une quantité de chaleur qui est très voisine de celle que dégage le fer en brûlant dans l'oxygène et si, dans le premier cas, la masse ne subit pas de variation sensible de température, tandis que dans le second elle est portée à l'incandescence, cela tient à ce que, la rouille se produisant lentement, la chaleur se dissipe à mesure qu'elle se dégage, tandis que, la formation de l'oxyde magnétique n'exigeant que quelques instants, la chaleur ne peut se perdre et donne lieu à une brusque élévation de température. Pour distinguer ces deux sortes de combustions, on a donné le nom de *combustions vives* à celles qui sont accompagnées d'un phénomène d'incandescence; les autres ont reçu le nom de *combustions lentes*.

Les combustions lentes sont très fréquentes dans la Nature : ainsi l'ammoniaque, sous l'influence de l'oxygène et de ferments spéciaux, se transforme en acide azotique; il en est de même de l'alcool qui s'oxyde et se change en acide acétique, en présence d'un ferment particulier.

Mais, de toutes ces combustions lentes, celle qui présente le plus grand intérêt est la respiration, que Lavoisier, à la fin du siècle dernier, rattachait aux phénomènes d'oxydation. Le sang artériel, qui s'est chargé d'oxygène dans les poumons, amène ce gaz dans toutes les parties de l'organisme; les tissus subissent, à son contact, une oxydation lente qui donne naissance à de l'anhydride carbonique; puis le sang veineux entraîne cet anhydride carbonique jusqu'aux poumons, où il est de nouveau échangé contre de l'oxygène. Cette combustion lente et continue est accompagnée d'un dégagement de chaleur; c'est elle qui maintient le corps des différents animaux à une température supérieure à celle du milieu ambiant, et d'autant plus élevée que l'activité vitale est plus développée.

184. Caractères de l'oxygène. — L'oxygène a la propriété de rallumer une allumette que l'on vient d'éteindre et qui présente encore un point rouge. Il partage cette propriété avec le protoxyde d'azote, mais se distingue facilement de ce dernier, soit au moyen du bioxyde d'azote, soit à l'aide du pyrogallate de potassium. Quelques bulles de bioxyde d'azote, introduites dans une éprouvette contenant de l'oxygène, y forment des vapeurs rutilantes et ne donnent rien avec le protoxyde; le pyrogallate de potassium absorbe l'oxygène et est sans action sur le protoxyde.

L'oxygène est absorbé par un assez grand nombre de réactifs : le pyrogallate de potassium, l'hydrosulfite de sodium, ainsi que le chlorure cuivreux en solution ammoniacale ou chlorhydrique.

185. **Usages.** — L'oxygène pur n'est guère utilisé que pour brûler l'hydrogène ou le gaz d'éclairage et obtenir ainsi une flamme très chaude, dont on se sert pour la fusion du platine et la production de la lumière Drummond (99).

Aujourd'hui, on l'emploie aussi en Médecine pour le traitement des maladies de poitrine.

Tel qu'il se trouve dans l'air, il intervient pour la préparation d'un certain nombre d'oxydes métalliques (oxyde de zinc, oxyde de plomb), et joue, comme nous l'avons dit, un rôle prépondérant dans la combustion des matières carbonées et la respiration des animaux.

OZONE.

Historique. — Dès 1785, van Marum reconnut que l'air, traversé par une série d'étincelles électriques, acquiert une odeur particulière, analogue à celle du phosphore, en même temps qu'il devient capable de ternir la surface brillante du mercure. Ces faits restèrent dans l'oubli jusqu'en 1840, époque à laquelle Schönbein démontra que cette odeur était celle d'une substance particulière, à laquelle il donna le nom d'*ozone*.

Toutefois, Schönbein se méprit sur la véritable nature de l'ozone, et ce sont Fremy et Becquerel qui établirent, d'une manière indiscutable, que l'ozone n'était qu'une modification allotropique de l'oxygène.

186. **État naturel.** — L'ozone existe, en petites quantités, dans l'air atmosphérique.

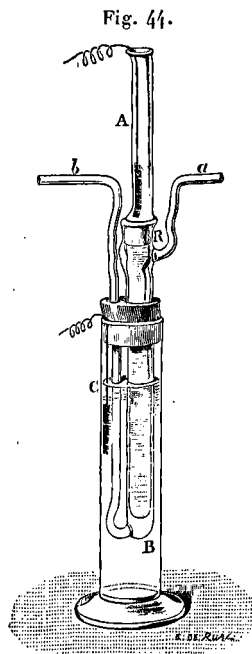
187. **Préparation.** — De toutes les actions que l'on peut utiliser pour transformer l'oxygène en ozone, ou plutôt en oxygène ozonisé, puisque l'ozone pur n'est pas connu, celle qui convient le mieux est l'*effluve électrique*, c'est-à-dire cette forme de décharge sans étincelle qui se produit entre les deux armatures d'un condensateur. Un grand nombre d'appareils ont été imaginés pour soumettre l'oxygène à l'action de l'effluve; celui qui est le plus commode est l'ozoniseur de M. Berthelot.

Cet appareil (*fig. 44*) se compose de deux tubes en verre concentriques, fermés à leur partie inférieure, et rodés l'un sur l'autre en R. Deux tubes *a* et *b*, soudés l'un en haut, l'autre en bas, permettent de faire passer un courant d'oxygène dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes concentriques. L'ensemble de ces deux tubes est placé au milieu d'une éprouvette à pied, et y est maintenu à l'aide d'un bouchon. En versant un liquide conducteur, généralement de l'acide sulfurique, dans le tube A et dans l'éprouvette C, on réalise un condensateur, dont la lame isolante est formée par le gaz contenu dans l'espace annulaire.

Pour se servir de l'appareil, on réunit les deux colonnes liquides

aux deux bornes d'une bobine de Ruhmkorff et l'on fait arriver lentement un courant d'oxygène par le tube *a*. L'oxygène qui s'échappe par le tube *b*, après avoir été soumis à l'action de l'effluve, renferme une quantité plus ou moins grande d'ozone.

Il n'est pas possible de transformer intégralement en ozone un volume donné d'oxygène parce que l'ozone, dans les conditions de température où l'on opère, se détruit spontanément en repassant à l'état d'oxygène ordinaire. La vitesse de cette transformation croissant avec la température et la concentration, il arrive un moment où, pour une température donnée, il se décompose autant d'ozone qu'en produit la source d'énergie étrangère. La proportion d'ozone reste alors constante tant que le gaz est soumis à l'action de l'effluve dans les mêmes conditions, mais cette proportion sera d'autant plus grande que la température sera plus basse : ainsi, tandis qu'à la température de 20° la teneur en ozone est d'environ 10 pour 100, celle-ci peut s'élever à 20 pour 100, si l'on remplace l'acide sulfurique par du chlorure de méthyle qui, par son évaporation, maintient l'appareil à — 23°.



188. *Circonstances diverses dans lesquelles l'ozone se produit.* — L'ozone se produit dans un grand nombre de circonstances.

Les étincelles électriques transforment l'oxygène en ozone ; mais la proportion d'ozone est plus faible que si l'on emploie l'effluve, parce que la température à laquelle on opère est forcément plus élevée.

La transformation de l'oxygène en ozone peut se produire sous l'influence de la chaleur. On l'observe à partir de 1400° environ et, tandis qu'à la température ambiante l'oxygène ozonisé constitue un système en équilibre instable, à ces températures élevées, au contraire, l'oxygène et l'ozone forment un système en équilibre chimique ; la proportion d'ozone, dont la formation absorbe de la chaleur, croît alors avec la température (55). Pour mettre en évidence la production de l'ozone aux températures élevées, MM. Troost et Hautefeuille ont employé le tube chaud et froid avec tube central en argent ; ce dernier s'est recouvert d'une couche de peroxyde d'argent. De plus, en extrayant l'oxygène au moyen d'un tube de petit diamètre logé dans le tube froid, et débouchant dans l'espace annulaire, au voisinage de ce tube froid, ils purent y reconnaître la présence de l'ozone par les réactions caractéristiques de ce gaz.

La plupart des réactions, qui fournissent un dégagement d'oxygène à basse température, le donnent ozonisé : ainsi on obtient de l'oxygène ozonisé dans l'électrolyse de l'eau par la pile, et aussi en décomposant le bioxyde de baryum ou le permanganate de potassium par l'acide sulfurique.

Enfin, un certain nombre d'oxydations lentes sont accompagnées de la formation d'ozone : nous citerons l'oxydation à l'air humide du phosphore et de l'essence de térébenthine.

189. Propriétés physiques. — L'ozone est un gaz qui paraît incolore, sous une faible épaisseur, mais qui présente une teinte bleue très marquée lorsqu'on l'examine sous une épaisseur un peu grande. La couleur bleue de l'ozone s'observe plus facilement quand on soumet l'oxygène ozonisé à une pression de plusieurs atmosphères.

Ce gaz présente une odeur forte et pénétrante : c'est celle qui se développe autour d'un bâton de phosphore s'oxydant à l'air humide ; sa saveur rappelle celle du homard.

L'ozone a pu être liquéfié en faisant passer un courant d'oxygène ozonisé dans un tube refroidi à -181° , au moyen de l'oxygène bouillant ; il se présente alors sous la forme d'un liquide bleu indigo, qui bout à -106° sous la pression atmosphérique.

L'ozone, qui est hors d'équilibre aux basses températures, se détruit lentement à la température ambiante ; la décomposition devient de plus en plus rapide au fur et à mesure que la température s'élève et est presque instantanée à 250° . De même, une compression brusque détruit l'ozone avec dégagement de chaleur et de lumière ; la décomposition est alors accompagnée d'une forte détonation.

190. Propriétés chimiques. — L'ozone, surtout lorsqu'il est humide, est un des agents d'oxydation les plus puissants que l'on connaisse.

Ainsi, pour ne parler que des réactions que ne donne pas l'oxygène, il oxyde l'iode à froid et le transforme en acide iodique s'il est humide. Il oxyde à froid le mercure et l'argent. Pour que l'expérience réussisse avec ce dernier métal, il est indispensable que sa surface soit bien décapée ; on arrive plus sûrement au résultat en chauffant préalablement la lame d'argent et l'introduisant encore tiède dans l'oxygène ozonisé : le métal se recouvre au bout de peu de temps d'un enduit noir de peroxyde d'argent.

L'ozone déplace le chlore, le brome et l'iode de leurs combinaisons avec l'hydrogène et les métaux. Si l'on fait passer de l'oxygène ozonisé dans une solution d'acide chlorhydrique, on met le chlore en liberté et la présence de ce dernier peut être facilement reconnue au

moyen d'une feuille d'or, qui se dissout dans le liquide. L'iodure de potassium est de même décomposé; il se forme de la potasse et l'iode est mis en liberté, à moins que l'ozone ne se trouve en excès; dans ce dernier cas, il se forme de l'acide iodique.

Les acides sulfhydrique, phosphoreux et arsénieux (1) sont transformés, par l'ozone, en acides sulfurique, phosphorique et arsénique.

L'ammoniaque s'oxyde très facilement à son contact: il suffit de verser quelques gouttes de cette solution dans un flacon plein d'oxygène ozonisé pour y voir apparaître des fumées blanches d'azotite et d'azotate d'ammonium.

Les matières organiques sont rapidement oxydées par l'ozone: ainsi, le tournesol et l'indigo se décolorent à son contact; le liège et le caoutchouc sont rapidement détruits, et c'est pour cette raison que toutes les parties de l'appareil producteur d'ozone ne doivent être reliées les unes aux autres que par des rodages ou des soudures.

L'ozone est absorbé par certaines essences, telles que celles de térébenthine et de cannelle, qui en acquièrent ainsi les propriétés oxydantes.

Enfin, il attaque rapidement les organes respiratoires et, par suite, est dangereux à respirer.

191. Constitution de l'ozone. — Ainsi que nous l'avons dit, l'ozone est une modification allotropique de l'oxygène. Pour établir ce fait, Fremy et Becquerel ont montré que l'on peut transformer intégralement en ozone un volume donné d'oxygène, si l'on opère en présence d'un réactif, capable d'absorber l'ozone au fur et à mesure de sa formation, et sur lequel l'oxygène soit sans action.

L'oxygène pur était introduit, avec une solution d'iodure de potassium, dans un tube de verre portant, soudés dans sa paroi, deux fils de platine permettant d'y faire passer une série d'étincelles électriques; ce tube était ensuite scellé à la lampe. On fit passer pendant plusieurs jours des étincelles électriques dans le tube et, en ouvrant alors ce dernier sur la cuve à eau, on put constater que ce liquide le remplissait entièrement.

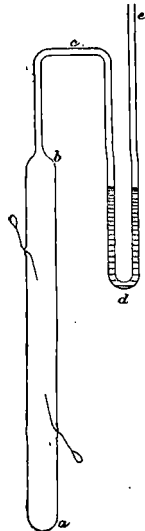
Peu de temps après que Fremy et Becquerel eurent mis en évidence la véritable nature de l'ozone, Andrews et Tait, en Angleterre, Soret, en Suisse, ont

(1) C'est ce réactif que l'on emploie généralement pour déterminer la proportion d'ozone contenue dans l'oxygène ozonisé: on agite un volume connu du gaz avec un volume également connu d'une solution titrée d'acide arsénieux et l'on détermine la quantité d'acide non peroxydé au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium. On en déduit le poids d'acide arsénieux oxydé par l'ozone, d'où le poids d'oxygène nécessaire pour cette oxydation. Le poids de l'ozone est le triple (191) du poids ainsi déterminé; le volume de l'ozone est le double du volume d'oxygène qui a produit l'oxydation de l'acide arsénieux.

cherché à déterminer les rapports volumétriques de l'oxygène et de l'ozone provenant de sa transformation. Ces savants sont arrivés aux conclusions suivantes :

1° *La transformation de l'oxygène en ozone est accompagnée d'une diminution de volume.* — Ce fait peut être démontré au moyen d'un appareil

Fig. 45.



très simple (fig. 45), qui se compose d'un tube cylindrique de verre *ab*, portant latéralement deux fils de platine soudés dans la paroi, et relié à la partie supérieure à un tube étroit *cde* deux fois recourbé. On remplit le tube *ab* d'oxygène et l'on verse dans le tube *cde* de l'acide sulfurique, que l'on amène au même niveau dans les deux branches. En reliant les deux fils de platine aux bornes d'une bobine Ruhmkorff, on transforme l'oxygène en ozone, et l'acide sulfurique monte dans la branche *cd*. Si le tube a été préalablement jaugé, on peut reconnaître qu'un volume *V* d'oxygène fournit un volume $V - v$ d'oxygène ozonisé.

2° *La destruction de l'ozone par la chaleur est accompagnée d'une augmentation de volume.* — En chauffant l'appareil précédent jusqu'à ce que l'on n'observe plus de variation de volume, le volume $V - v$ reprend sa valeur initiale *V*.

3° *Dans les oxydations produites par l'ozone, on n'observe pas de variation du volume de l'oxygène ozonisé.*

— Pour le démontrer, on introduit dans le tube *ab*, avant de le fermer, une petite ampoule de verre scellée à la lampe et contenant de l'iodure de potassium, puis l'on y produit à nouveau un volume $V - v$ d'oxygène ozonisé. En agitant le tube pour briser l'ampoule, et faire réagir l'ozone sur l'iodure, il est facile de constater que le niveau de l'acide sulfurique est resté invariable.

4° *L'absorption de l'ozone par l'essence de cannelle est accompagnée d'une diminution de volume.* — Si l'on remplace, dans l'expérience précédente, l'iodure de potassium par de l'essence de cannelle, l'acide sulfurique s'élève dans le tube *cd* et le volume $V - v$ devient finalement $V - 3v$.

Tous ces résultats s'interprètent facilement, si l'on admet que l'ozone est de l'oxygène condensé, que sa molécule renferme 3 atomes et que, sur ces 3 atomes, 2 ont les propriétés ordinaires de l'oxygène, tandis que le troisième seul est actif. En effet, l'ozone étant alors formé avec condensation d'un tiers, le volume de l'oxygène ozonisé doit être moindre que celui de l'oxygène; ce volume reprend sa valeur primitive, si l'on détruit l'ozone par la chaleur; quand l'ozone agit comme oxydant, l'oxygène actif étant seul absorbé, la molécule d'ozone se trouve réduite à deux atomes d'oxygène ordinaire, constituant une molécule de ce gaz, et, par suite, ayant même volume que l'ozone; enfin, les essences absorberaient l'ozone tout entier sans le décomposer et la diminution de volume serait double du volume de l'oxygène actif.

Soret a cherché à vérifier cette hypothèse par la détermination de la densité de l'ozone, qui doit être, dans ce cas, 1,5 fois celle de l'oxygène, soit 1,658.

Cette détermination n'étant pas directement accessible à l'expérience, puisque l'on ne connaît pas l'ozone pur, Soret s'est proposé de contrôler l'exactitude de la densité théorique en s'appuyant sur la loi de Graham, relative à la vitesse de diffusion des gaz au travers d'une ouverture libre de petites dimensions. Il a ainsi reconnu que la vitesse de diffusion de l'oxygène ozonisé était intermédiaire entre celle d'un mélange d'oxygène et d'anhydride carbonique et celle d'un mélange d'oxygène et de chlore.

Ce résultat s'accorde donc bien avec l'hypothèse que nous avons faite :

L'ozone est de l'oxygène condensé, sa molécule en renferme trois atomes, et l'on doit, par suite, le représenter par le symbole O³.

192. **Caractères de l'ozone.** — L'ozone se distingue de l'oxygène par la propriété qu'il possède d'oxyder l'argent à basse température.

Si l'ozone est en quantité très faible dans un gaz, on peut le caractériser au moyen d'un papier qui aura été trempé successivement dans l'iode de potassium et dans l'empois d'amidon. Sous l'influence de l'ozone, l'iode est mis en liberté et bleuit l'empois d'amidon; le papier ainsi préparé a reçu le nom de *papier ozonoscopique*. Il faut, cependant, remarquer que l'on n'est pas en droit de conclure, d'une manière certaine, à la présence de l'ozone dans un gaz qui bleuit ce papier; le chlore et les vapeurs nitreuses donnent, en effet, la même réaction. Pour s'assurer qu'on a bien affaire à de l'ozone, M. Houzeau a conseillé d'introduire en même temps dans le gaz un papier imprégné d'iode de potassium et de tournesol rouge : le chlore et les vapeurs nitreuses ne modifient pas la teinte de ce papier, tandis qu'avec l'ozone il se forme de la potasse, et le tournesol bleuit.

Enfin un papier imbibé de protoxyde de thallium brunit au contact de l'ozone, par suite de la formation de peroxyde de thallium.

193. **Usages.** — L'ozone n'a pas encore reçu d'applications; cependant il semble intervenir dans certaines oxydations produites par électrolyse, telles que la préparation du chlorate de potassium (127).

COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE.

L'oxygène et l'hydrogène forment deux combinaisons :

L'eau (protoxyde d'hydrogène).....	H ² O	HO.
L'eau oxygénée (bioxyde d'hydrogène).....	H ² O ²	HO ² .

De ces deux composés, l'eau seule peut être obtenue par union directe des éléments.

EAU.

H ² O = 22 ^{lit} ,32.	HO = 11 ^{lit} ,16.
Poids moléculaire..... 18	Équivalent..... 9

Historique. — Jusqu'à la fin du siècle dernier, l'eau était considérée comme un élément. En 1781, Cavendish démontra que l'eau était le produit de la com-

bustion de l'hydrogène à l'air; mais, partisan de la théorie du phlogistique, il ne put donner la véritable explication de cette expérience. Deux ans plus tard, Lavoisier établit, d'une manière indiscutable, que l'eau résultait de la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, puis, en collaboration avec Meusnier, il chercha à déterminer les proportions suivant lesquelles ces deux gaz se combinaient. La composition de l'eau fut fixée en 1805 par les expériences de Gay-Lussac et de Humboldt.

194. **État naturel** — L'eau est abondamment répandue dans la Nature et s'y trouve dans les trois états, solide, liquide et gazeux; mais, sous ces différentes formes, elle est toujours accompagnée d'un certain nombre de matières étrangères.

195. **Impuretés et purification des eaux naturelles.** — De toutes les eaux naturelles, les eaux de pluie sont les moins impures; formées par la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, elles ne peuvent renfermer en dissolution que des gaz, et, accidentellement, des traces d'acide azotique ou d'azotate d'ammonium, si elles ont été recueillies au moment d'un orage.

Les eaux qui ont séjourné à la surface de la Terre (eaux de source, de rivière, de puits) contiennent en dissolution, outre les gaz, un certain nombre de matières solides, qui proviennent des terrains avec lesquels elles sont restées en contact.

Les gaz, que l'on trouve dissous dans les eaux, sont l'azote, l'oxygène et l'anhydride carbonique. Les substances solides sont principalement formées de sulfates de calcium et de magnésium, de chlorures de sodium et de magnésium, de carbonates acides de calcium et de magnésium, de sels ammoniacaux, de silice (dissoute à la faveur de l'acide carbonique) et de matières organiques. Les eaux qui contiennent des matières organiques peuvent également renfermer des azotates et des azotites.

Pour mettre en évidence la présence des gaz dans les eaux naturelles, on en remplit un ballon de 1^{lit} ou 2^{lit} de capacité et l'on ferme celui-ci au moyen d'un bouchon traversé par un tube abducteur plein d'eau; on engage l'extrémité du tube sous une éprouvette pleine de mercure, et l'on chauffe le ballon, de manière à porter l'eau à l'ébullition; les gaz, moins solubles à chaud qu'à froid, se rendent dans l'éprouvette. Le volume gazeux ainsi obtenu est de 30^{cc} à 50^{cc} par litre. On peut constater dans ce mélange la présence de l'oxygène, de l'azote et de l'anhydride carbonique aux caractères propres à chacun de ces gaz (184, 323, 544).

On reconnaît que les eaux contiennent en dissolution des matières

solides en évaporant à siccité une certaine quantité d'eau ; on obtient toujours un résidu solide, dont le poids varie avec l'origine de l'eau employée. Quant à la nature de ces substances dissoutes, elle peut être déterminée par les procédés suivants.

En portant l'eau à l'ébullition, elle se trouble si elle renferme des carbonates acides de calcium ou de magnésium, car, sous l'action de la chaleur, ces deux sels se décomposent en anhydride carbonique, qui se dégage, et en carbonates de calcium ou de magnésium insolubles, qui se précipitent.

La présence des sulfates se reconnaît à ce que l'eau, additionnée de quelques gouttes d'une solution de chlorure de baryum, donne un précipité blanc de sulfate de baryum, insoluble dans les acides.

Si l'eau contient des chlorures, l'azotate d'argent y forme un précipité blanc de chlorure d'argent, insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque.

Pour reconnaître, dans une eau, la présence des azotates ou des azotites, on la rend alcaline au moyen de quelques gouttes de potasse et l'on évapore le liquide presque à siccité. Si l'addition, à ce résidu, d'acide sulfurique et de sulfate ferreux produit une coloration rose ou brune (387), on peut être certain que l'eau renferme des composés oxygénés de l'azote.

On reconnaît la présence de la chaux à ce que l'eau, après addition de quelques gouttes d'acide acétique, puis d'oxalate d'ammonium, donne un précipité blanc d'oxalate de calcium.

L'ammoniaque est mise en évidence au moyen du réactif de Nessler (337), qui donne un précipité brun, ou seulement une coloration jaune, s'il n'y a que des traces d'ammoniaque.

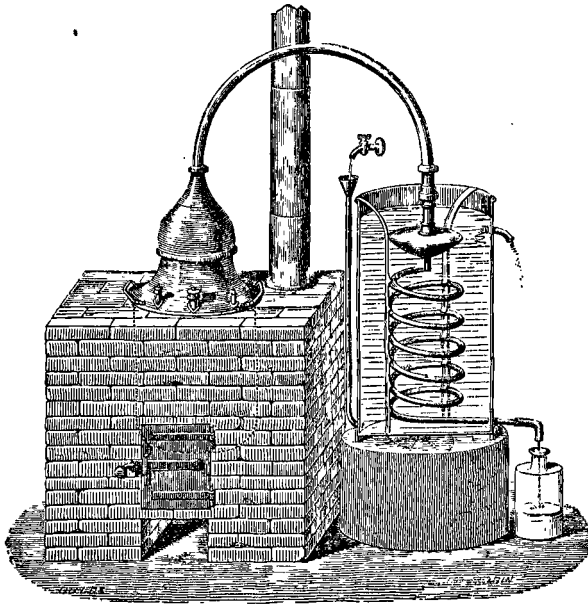
En filtrant le liquide qui a laissé déposer l'oxalate de calcium, puis y ajoutant successivement de l'ammoniaque, du chlorure d'ammonium et du phosphate de sodium, on obtient, si l'eau renferme de la magnésie, un précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien, soluble dans les acides.

Enfin, une eau, qui contient des matières organiques, décolore à chaud le permanganate de potassium additionné de une ou deux gouttes d'acide sulfurique. Chauffée avec une solution de chlorure d'or, elle prend une coloration violacée, s'il n'y a que des traces de matières organiques, et, si ces dernières sont en proportion un peu plus forte, il se forme un précipité brun d'or métallique très divisé.

Pour éliminer toutes ces substances étrangères et obtenir de l'eau

pure, on a recours à la distillation. Cette opération s'effectue dans un appareil désigné sous le nom d'*alambic* (fig. 46); celui-ci se compose d'une chaudière en cuivre (*cucurbite*) qui est surmontée d'un couvercle (*chapiteau*) terminé par un tuyau recourbé; ce dernier se raccorde avec un condenseur (*serpentin*), placé au milieu d'un cylindre métallique, dans lequel circule un courant d'eau froide. La cucurbite est chauffée au moyen d'un fourneau en maçonnerie.

Fig. 46.



L'eau impure est soumise à l'ébullition dans la cucurbite, et les vapeurs sont condensées dans le serpentin. Les premières portions du liquide, qui passent à la distillation, doivent être rejetées; elles contiennent les corps volatils tels que l'acide carbonique ou l'ammoniaque. On arrête l'opération lorsqu'il reste, dans la cucurbite, environ le quart du liquide qui y avait été introduit; sans cette précaution, l'eau peut devenir impure, car le chlorure de magnésium dissous, en se concentrant, devient décomposable par l'eau et laisse dégager de l'acide chlorhydrique.

L'eau distillée, ainsi obtenue industriellement, renferme le plus souvent des traces de matières organiques et des sels ammoniacaux. Pour l'obtenir *rigoureusement* pure, il faut, comme l'a conseillé

Stas, soumettre cette eau à deux nouvelles distillations, la première après addition d'une solution très alcaline de permanganate de potassium qui retient les acides et décompose les matières organiques azotées, avec dégagement d'ammoniaque, la seconde après addition à ce dernier liquide d'une petite quantité de sulfate acide de potassium destiné à retenir l'ammoniaque.

L'eau distillée absolument pure ne laisse pas le moindre résidu solide lorsqu'on l'évapore sur une lame de platine; elle ne donne rien avec aucun des réactifs indiqués pour reconnaître la présence des substances étrangères dans les eaux naturelles.

196. Propriétés physiques. — L'eau est, dans les conditions ordinaires de température, un liquide transparent sans odeur ni saveur. Vue sous une faible épaisseur elle paraît incolore; mais, en grande masse, elle possède une belle couleur bleue que l'on observe surtout pour les eaux de certains lacs de la Suisse; les eaux de la mer ou des rivières qui paraissent vertes doivent cette teinte à la présence d'une petite quantité d'un limon jaunâtre.

La densité de l'eau est, par définition, égale à 1 pour la température de 4° et présente à cette température une valeur maxima.

La température de solidification de l'eau à la pression atmosphérique a été prise comme zéro de l'échelle centigrade; mais l'eau se maintient souvent en surfusion au-dessous de cette température. La solidification de l'eau est accompagnée d'une augmentation de volume et, par suite, d'une variation inverse de la densité: celle de l'eau liquide à 0° étant 0,999, celle de la glace est 0,916 à la même température. Nous avons vu (§6) qu'une augmentation de pression doit abaisser la température de congélation de l'eau; c'est ce que vérifient les expériences de Thomson et de Mousson.

L'eau cristallise en se solidifiant, mais les cristaux s'enchevêtrent les uns dans les autres, de sorte que l'on obtient une masse transparente dans laquelle il est difficile de reconnaître des indices de cristallisation; en soumettant à la cristallisation de l'eau boueuse, on obtient souvent des cristaux isolés et très nets qui forment des prismes hexagonaux surmontés de pyramides; quant aux cristaux qui constituent la neige, ils sont, le plus souvent, groupés autour d'un centre et figurent des étoiles à six rayons.

La température d'ébullition de l'eau sous la pression de 76^{cm} est prise, par définition, égale à 100°.

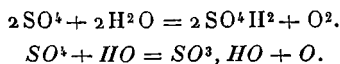
La densité de la vapeur d'eau à 120° est 0,625, elle diminue

légèrement quand la température s'élève et prend la valeur 0,618 à 250°.

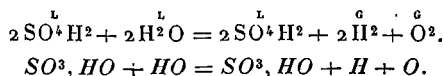
Le point critique de l'eau est à 365° et la pression correspondante est 200^{atm}, 5.

197. Propriétés chimiques. — A une température élevée, l'eau peut être décomposée en ses éléments; la dissociation se produit à partir de 1100°, et nous avons vu (43) comment Sainte-Claire Deville l'avait mise en évidence.

L'eau distillée, parfaitement pure, arrête complètement un courant électrique. Mais l'eau devient conductrice quand on y dissout un grand nombre de substances, en particulier les acides, les bases et les sels métalliques. On constate alors que le passage d'un courant électrique à travers une telle solution est toujours accompagné d'une décomposition du corps dissous en deux parties, qui sont mises en liberté sur les deux électrodes. Ce n'est donc pas l'eau qui est décomposée, mais bien la substance dissoute. Néanmoins, dans un grand nombre de cas, la substance dissoute se reforme par l'action de l'eau sur le radical mis en liberté, et l'on peut considérer finalement l'eau comme ayant été séparée en ses éléments. Si l'on soumet, par exemple, à l'action de l'électricité, une solution d'acide sulfurique, on obtient sur l'électrode négative de l'hydrogène, sur l'électrode positive le radical SO⁺; mais ce radical, au contact de l'eau, reforme de l'acide sulfurique avec dégagement d'oxygène.



Il en résulte que la réaction finale peut s'écrire :



On peut donc bien considérer cette réaction comme une décomposition de l'eau en ses éléments, sous l'influence du courant électrique; mais il ne faut pas négliger l'acide sulfurique, qui est un intermédiaire indispensable.

L'électrolyse de l'eau s'effectue à l'aide de l'appareil connu sous le nom de *voltamètre*. Sous sa forme la plus simple, le voltamètre (*fig. 47*) se compose d'un vase de verre, sur les bords duquel repose une planchette CD supportant les deux électrodes; celles-ci sont formées par deux tubes de verre recourbé GH, KL, dans lesquels

sont soudés deux fils de platine H et L. Les cloches E et F étant disposées au-dessus des électrodes, on établit les communications avec la pile par l'intermédiaire de fils A et B venant plonger dans le mercure, qui remplit la partie recourbée des tubes de verre. Quand on fait rendre les deux gaz dans une cloche unique, on obtient un mélange, désigné sous le nom de *gaz tonnant*, qui brûle sans résidu, et que l'on emploie dans certaines analyses eudiométriques pour augmenter la combustibilité du mélange gazeux que l'étincelle doit enflammer.

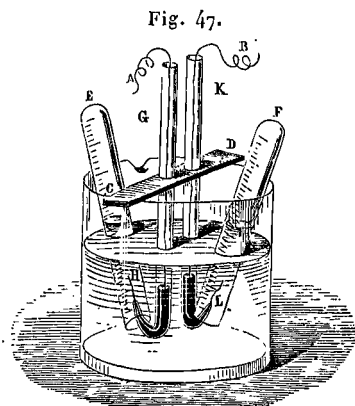
Le plus souvent, dans l'électrolyse de l'eau acidulée, le volume de l'oxygène est inférieur à la moitié de celui de l'hydrogène : cela tient à des réactions secondaires qui donnent naissance à de petites quantités d'ozone, d'eau oxygénée et d'acide persulfurique. M. Mascart a montré que l'on évitait ces actions secondaires en employant une solution aqueuse d'acide phosphorique.

A la température ordinaire, le fluor est le seul métalloïde qui décompose l'eau dans l'obscurité. Le chlore, le brome et l'iode ne la décomposent que sous l'influence de la lumière solaire; il se forme un hydracide, et l'oxygène est mis en liberté. A température élevée, l'eau est également décomposée par le chlore (123), le phosphore (397) et le carbone (495).

Parmi les métaux, le potassium, le sodium et les métaux alcalino-terreux décomposent l'eau à froid, en mettant l'oxygène en liberté; le fer et le zinc ne la décomposent qu'au rouge; le cuivre, le mercure et les métaux précieux, sont sans action à toute température.

Enfin, l'eau se combine directement à la plupart des anhydrides pour donner les acides correspondants.

198. Composition. — La détermination des proportions, suivant lesquelles l'hydrogène et l'oxygène s'unissent pour former de l'eau, a été l'objet d'un grand nombre de recherches. La décomposition de l'eau par la pile, réalisée, en 1800, par Carlisle et Nicholson, avait montré que le volume de l'hydrogène était sensiblement le double



de celui de l'oxygène. Quelques années plus tard, de Humboldt et Gay-Lussac firent la synthèse de l'eau au moyen de l'eudiomètre : en introduisant dans cet appareil des volumes égaux d'hydrogène et d'oxygène et enflammant le mélange au moyen d'une étincelle électrique, ils obtinrent un résidu d'oxygène égal à la moitié de celui qui avait été employé : l'eau était donc formée par l'union d'un volume d'oxygène avec un volume double d'hydrogène.

De ces résultats sur la composition volumétrique de l'eau, il était facile de déduire, à l'aide des densités de l'hydrogène et de l'oxygène, la composition pondérale de l'eau; mais cette détermination étant très importante, puisqu'elle sert de base à la fixation du nombre proportionnel de l'hydrogène, il y avait le plus grand intérêt à contrôler, par des expériences directes, l'exactitude des nombres obtenus par le calcul.

En 1820, Berzélius et Dulong déterminèrent synthétiquement la composition de l'eau par une méthode fondée sur le principe suivant : à une température voisine du rouge, l'hydrogène réduit l'oxyde de cuivre et se transforme en eau que l'on peut recueillir et peser; d'autre part, la perte de poids de l'oxyde de cuivre représente le poids de l'oxygène, et, si l'on retranche ce dernier du poids de l'eau formée, on aura le poids de l'hydrogène, puisque les expériences antérieures ont prouvé que l'eau renfermait *uniquement* de l'hydrogène et de l'oxygène. Les expériences de Berzélius et de Dulong comportaient un certain nombre de causes d'erreur et c'est pour cette raison que Dumas crut devoir les reprendre, tout en conservant le principe de la méthode.

199. *Méthode de Dumas.* — Les principales précautions prises par Dumas pour obtenir des résultats exacts ont été les suivantes :

1° N'employer que de l'hydrogène pur et *parfaitement sec*; dans les expériences de Berzélius, le gaz était desséché par son passage sur du chlorure de calcium, substance insuffisante pour réaliser une dessiccation complète.

2° Déterminer le poids absolu de l'eau et de l'oxygène en ramenant au vide tous les poids fournis par les pesées dans l'air.

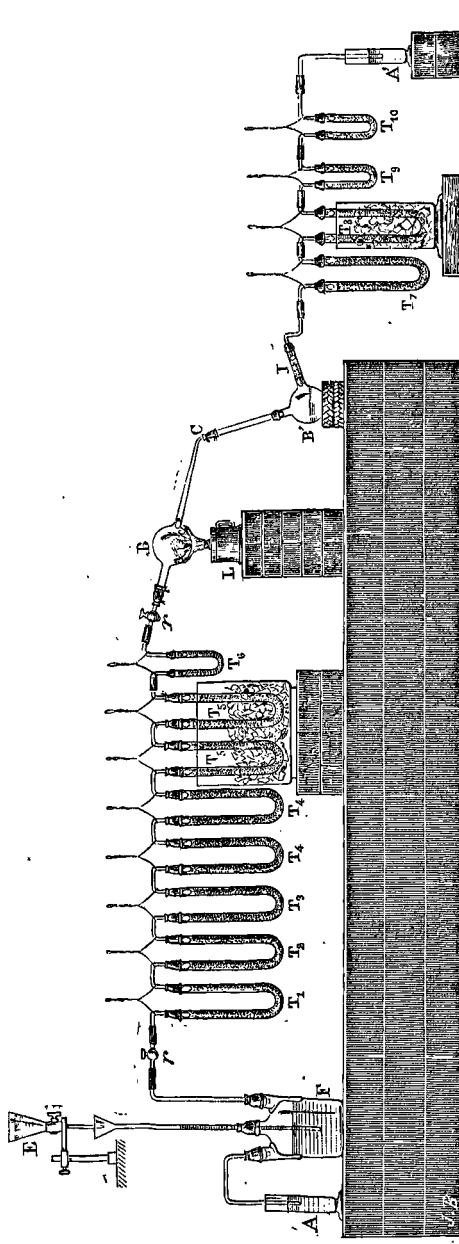
3° Produire, dans chaque expérience, une quantité d'eau assez considérable pour diminuer, autant que possible, la valeur relative des erreurs inévitables.

L'appareil employé (*fig. 48*) se composait de :

COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE.

Un flacon F producteur d'hydrogène;

Fig. 48.



Un entonnoir à robinet E, contenant de l'acide sulfurique;

Un tube plongeant dans une éprouvette A, contenant du mercure et par lequel s'échappait le gaz, si la pression devenait trop grande;

Une série de tubes en U : T₁, T₂, T₃, contenant de la pierre ponce imbibée d'azotate de plomb, de sulfate d'argent et de potasse, destinés à purifier l'hydrogène (88); T₄, T₄, contenant de la potasse caustique qui commençait la dessiccation, laquelle s'achevait dans les deux tubes T₅, T₅, entourés d'un mélange réfrigérant et contenant de l'anhydride phosphorique divisé par de la pierre ponce; enfin T₆, tube témoin qui renfermait de l'anhydride phosphorique et dont le poids ne devait pas varier pendant l'expérience;

Un ballon B en verre dur, qui contenait l'oxyde de cuivre; il était muni d'un robinet r à l'une de ses extrémités, et pouvait être chauffé au moyen d'une lampe à alcool L;

Un second ballon B', destiné à condenser la majeure partie de l'eau liquide; son col I contenait des fragments de chlorure de calcium;

Une nouvelle série de tubes en U : T₇, contenant de la potasse caustique; T₈, entouré d'un mélange réfrigérant et renfermant de l'anhydride phosphorique; T₉, tube témoin, permettant de s'assurer que la condensation de l'eau avait été totale; enfin T₁₀, tube à anhydride phosphorique non taré, et servant seulement à préserver le témoin du contact de l'air humide;

Une éprouvette A', contenant de l'acide sulfurique, à travers lequel se dégageait l'hydrogène en excès.

Chaque expérience était conduite de la manière suivante.

L'oxyde de cuivre étant introduit dans le ballon, on ajustait le robinet r, puis l'on chauffait le ballon au rouge en y faisant passer un courant d'air sec, qui était maintenu pendant le refroidissement. Toute trace d'humidité était ainsi éliminée; on fermait l'extrémité C au moyen d'un caoutchouc, on faisait le vide dans le ballon et on le portait sur la balance pour en faire la tare; on faisait de même la tare du ballon B' et des tubes T₇, T₈ et T₉; on reliait entre elles les différentes parties de l'appareil et l'on y faisait passer durant quelques heures un courant d'hydrogène pur et sec pour balayer tout l'air qu'il contenait; enfin l'on portait l'oxyde de cuivre au rouge sombre, et on le maintenait à cette température pendant dix ou douze heures. L'opération terminée, on laissait refroidir sans interrompre le courant d'hydrogène sec, puis on faisait le vide dans le ballon B et, en le reportant sur la balance, on déterminait sa diminution de poids : celle-ci représentait le poids de l'oxygène transformé en eau; on déplaçait ensuite, au moyen d'un courant d'air sec, l'hydrogène

contenu dans le ballon B' et dans les tubes de condensation, et l'on déterminait leur augmentation de poids, c'est-à-dire le poids de l'eau formée.

La moyenne de 19 expériences, dans chacune desquelles le poids d'eau obtenu a varié entre 20^{gr} et 80^{gr}, a fourni à Dumas le nombre $\frac{8000}{1002}$, ou très sensiblement $\frac{8}{1}$, pour le rapport du poids de l'oxygène à celui de l'hydrogène.

Depuis que l'on a renoncé à représenter les poids atomiques par des nombres entiers (33), l'analyse de l'eau a été reprise par différents expérimentateurs dans le but de déterminer aussi exactement que possible le poids atomique de l'hydrogène.

Les expériences de M. Leduc présentent, sous ce rapport, le plus grand degré de précision. M. Leduc a repris la méthode de Dumas en la modifiant légèrement de façon à se mettre à l'abri de deux causes d'erreur qui avaient échappé à ce savant.

L'hydrogène, préparé et purifié comme nous l'avons indiqué, pouvait contenir une petite quantité d'air qui donnait de l'eau venant s'ajouter à celle fournie par l'oxyde de cuivre.

Le cuivre absorbe l'hydrogène à une température voisine du rouge et la diminution de poids du ballon à oxyde ne donne plus le poids total de l'oxygène cédé par cet oxyde.

M. Leduc a remédié à la première de ces deux causes d'erreur en intercalant entre les tubes T₃ et T₄ un tube contenant de la mousse de platine chauffée qui transforme en eau la petite quantité d'oxygène que l'hydrogène peut renfermer; cette eau est retenue par les tubes T₄ et T₅.

Pour connaître ensuite exactement le poids de l'oxygène employé, il n'y a qu'à évaluer le poids d'hydrogène fixé par le cuivre. La diminution de poids du ballon à oxyde ayant été déterminée, on réoxyde le cuivre dans un courant d'air sec et l'on reçoit l'eau formée dans un tube à anhydride phosphorique préalablement taré.

En opérant ainsi, M. Leduc a obtenu le nombre $\frac{8000}{1007}$ pour le rapport du poids de l'oxygène à celui de l'hydrogène.

200. *Eudiomètre d'Hofmann.* — Des chiffres que nous venons de donner il est facile de déduire la composition volumétrique de l'eau. En désignant par V le volume de l'oxygène, par V' celui de l'hydrogène, on a évidemment :

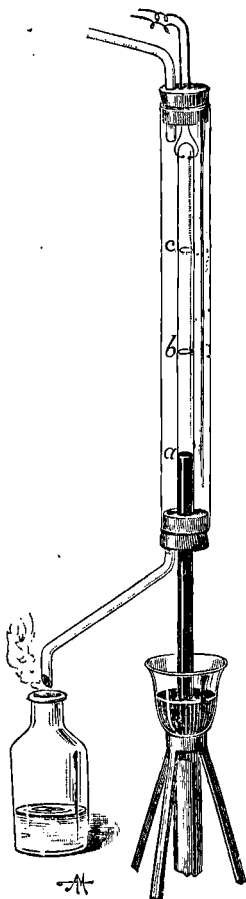
$$\frac{V}{V'} = \frac{8}{1} \times \frac{0,0692}{1,1056} = \frac{1}{2}.$$

En appliquant la loi des poids, on peut déterminer quel est le volume d'eau, à l'état de vapeur, qu'est susceptible de fournir un volume donné d'hydrogène : le calcul indique que ce volume est égal à celui de l'hydrogène; mais, dans les conditions ordinaires, cette conclusion ne peut être vérifiée, parce que l'eau se condense à l'état liquide.

Hofmann a imaginé un eudiomètre, qui permet de prouver expérimentalement que le volume de la vapeur est égal à celui de l'hydrogène. Cet

eudiomètre (*fig. 49*), se compose d'un tube en verre épais, de 1^m de longueur, à la partie supérieure duquel sont soudés deux fils de platine; ce tube porte trois traits de repère *a*, *b*, *c*, correspondant à des volumes égaux et il repose sur une cuvette profonde; la partie supérieure du tube est entourée d'un manchon dans lequel on fait circuler un courant de vapeur d'alcool amylique, qui maintient ainsi l'eudiomètre à une température voisine de 130°.

Fig. 49.



Le tube étant d'abord complètement rempli de mercure, on y introduit du gaz tonnant, de manière que le niveau s'arrête entre les deux repères *a* et *b*, puis on fait passer la vapeur d'alcool amylique et, quand le gaz a pris la température du manchon, on déplace le tube dans la cuvette jusqu'à ce que le mercure affleure au trait *a*. On note la hauteur du mercure soulevé dans le tube, on fait passer l'étincelle et, en enfonçant le tube pour faire affleurer le mercure au trait *b*, on constate que la hauteur du mercure soulevé est encore la même. Ceci prouve, évidemment, que les volumes de l'hydrogène et de la vapeur d'eau sont égaux, pour les mêmes conditions de température et de pression.

201. Eaux naturelles. — Nous avons déjà vu que les eaux, que l'on rencontre à la surface de la Terre, renferment en dissolution un certain nombre de matières étrangères. Parmi ces eaux naturelles, les unes contiennent trop peu de matières solubles pour présenter une saveur marquée : ce sont les *eaux douces* et les *eaux dures*; les autres renferment des substances étrangères, en proportion assez forte pour communiquer à l'eau une saveur particulière et souvent des propriétés médicales : ce sont les *eaux minérales*.

202. Eaux douces. — Les eaux douces sont les eaux qui servent à l'alimentation de l'homme et des animaux. Quelle que soit leur origine (eaux de pluie, de source, de rivière, de puits), elles ne peuvent être utilisées, comme boisson, qu'à la condition de présenter un ensemble de qualités, que l'on peut résumer ainsi :

Une eau potable doit être limpide, sans odeur, aérée, agréable au goût, imputrescible; elle doit cuire les légumes et dissoudre le savon.

Les eaux qui ne sont pas limpides doivent être rejetées : elles tiennent en suspension des matières terreuses et organiques. A la rigueur, on peut les utiliser en les clarifiant, c'est-à-dire en les faisant filtrer, soit à travers des couches successives de charbon de bois (494) et de sable de rivière, soit à travers une pierre poreuse.

Une eau, pour être potable, doit contenir, par litre, de 30^{cc} à 60^{cc} de gaz, formés de 50 pour 100 environ d'anhydride carbonique, et le reste d'azote et d'oxygène. Les eaux non aérées sont indigestes, mais peuvent être utilisées, si on les agite au contact de l'air.

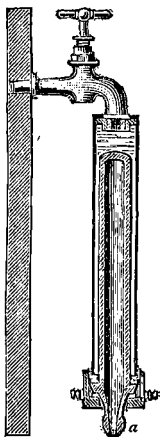
L'eau n'est agréable au goût que si elle renferme en dissolution une petite quantité de matières minérales; l'eau distillée, qui ne contient pas ces substances, a une saveur fade et désagréable. Des différentes substances minérales que l'on trouve en dissolution dans les eaux, toutes ne sont pas également favorables à l'alimentation. Une eau potable doit contenir, par litre, de 0^{gr},15 à 0^{gr},60 de matières minérales formées, pour moitié, de carbonate de calcium, à l'état de carbonate acide. Les sels de potassium et de sodium contribuent à donner à l'eau une saveur agréable. Les eaux qui contiennent, par litre, plus de 0^{gr},2 de sulfate de calcium ou de magnésium ne doivent pas être employées comme boisson : elles ont l'inconvénient de se laisser réduire par les matières organiques avec formation d'acide sulfhydrique. Enfin les eaux qui renferment des azotates ou des azotites doivent être absolument rejetées; ces sels, provenant de l'oxydation de matières organiques azotées (333), sont un indice de la présence de déjections organiques dans les eaux qui les contiennent.

Les eaux putrescibles sont celles qui renferment des matières organiques et organisées; le plus souvent, on peut les reconnaître à ce qu'elles moussent par l'agitation. Les matières organiques ne présentent pas, par elles-mêmes, de bien grands inconvénients, si ce n'est que ces matières humiques, solubles ou insolubles, colorent les eaux et leur communiquent une saveur fade en absorbant l'oxygène dissous. Mais il n'en est pas de même des matières organisées insolubles, que l'on désigne communément sous le nom de *microbes*; l'emploi de ces eaux est des plus dangereux; elles sont la cause d'un grand nombre d'épidémies.

La présence des microbes dans les eaux se reconnaît au moyen du microscope. On peut débarrasser les eaux des microbes qu'elles contiennent, ou les *stériliser*, soit en les filtrant, soit en les soumettant

à l'action d'une température suffisamment élevée pour détruire ces microbes. Ces deux procédés se valent s'ils sont bien employés, mais pour les usages domestiques le filtre est le plus commode.

Fig. 50.



Le seul filtre qui, sous ce rapport, donne des résultats satisfaisants est le filtre de Chamberland. Il est constitué (fig. 50) par un cylindre creux en biscuit contenu dans un tube métallique résistant; la partie supérieure de ce dernier est reliée à une conduite d'eau par l'intermédiaire d'un robinet. L'eau qui arrive dans le tube métallique traverse le filtre et s'écoule goutte à goutte par l'orifice *a* dans un état de pureté parfaite.

203. Eaux dures. — Les eaux qui renferment plus de 0^{gr},60 de matières minérales sont indigestes et ne peuvent être employées pour l'alimentation; on les appelle *eaux dures* et l'on donne plus particulièrement le nom d'*eaux calcaires* à celles qui doivent leur dureté à un excès de carbonate de calcium, d'*eaux séléniteuses* à celles qui la doivent au sulfate de calcium. La plupart des eaux des puits de Paris sont des eaux séléniteuses.

Ces eaux dures se reconnaissent facilement à ce qu'elles ne peuvent servir ni au savonnage, ni à la cuisson des légumes. Elles forment, en effet, avec le savon ⁽¹⁾ des composés insolubles qui s'attachent au linge, en entraînant avec eux les matières tenues en suspension dans l'eau. Les sels calcaires qu'elles renferment ont la propriété de se combiner avec un principe azoté contenu dans les légumes (pois, lentilles, etc.) pour donner un composé insoluble; ces eaux durcissent donc les légumes.

204. Hydrotimétrie. — On désigne sous ce nom un procédé qui permet d'apprécier, d'une manière approximative, la dureté des eaux employées dans l'industrie et, en particulier, pour le blanchissage. La connaissance de la quantité de sels calcaires, contenus dans une eau, présente un grand intérêt, car, si on l'emploie pour le blanchissage, le savon ne commencera à agir qu'après

(1) Les savons sont les sels des acides gras (stéarique, oléique, etc.) à base alcaline; ces sels sont solubles dans l'eau et mieux dans l'alcool, mais les combinaisons que forment les mêmes acides avec les autres bases (chaux, magnésie, etc.) sont insolubles, et se précipitent, quand on met en présence les solutions d'un savon alcalin et d'un sel de calcium.

avoir précipité la chaux et il y aura d'autant plus de savon consommé en pure perte que les sels calcaires seront plus abondants.

Le procédé hydrotimétrique de Boutron et Boudet repose sur le principe suivant : une solution alcoolique de savon, mélangée avec de l'eau chimiquement pure, puis agitée avec ce liquide, produit, même lorsqu'elle n'est qu'en très faible quantité, une mousse, persistant pendant dix ou quinze minutes, tandis que, dans une eau tenant en dissolution des sels de calcium ou de magnésium, la mousse ne peut apparaître qu'autant que ces sels ont été précipités ; la quantité minima de solution de savon nécessaire pour obtenir la mousse persistante est donc proportionnelle à la teneur en chaux et magnésie de l'eau essayée.

Cette teneur est évaluée au moyen d'une unité de convention, le *degré hydrotimétrique*, qui, par définition, correspond à une quantité de sels de calcium ou de magnésium, équivalente à 0^{gr},01 de carbonate de calcium par litre.

Les auteurs apprécient ces degrés hydrotimétriques au moyen d'une solution alcoolique de savon (*liqueur hydrotimétrique* ou *liqueur d'épreuve*) dont le titre est déterminé par l'emploi d'une solution *normale* de chlorure de calcium. Les concentrations de ces deux liquides sont tout à fait arbitraires ; elles ont été fixées de la manière suivante :

La solution de chlorure de calcium s'obtient en dissolvant 0^{gr},25 de chlorure de calcium, récemment fondu, dans la quantité d'eau nécessaire pour faire un litre.

La liqueur d'épreuve se prépare en dissolvant 100^{gr} de savon de Marseille bien sec dans 1600^{gr} d'alcool à 90°, filtrant et ajoutant 1000^{gr} d'eau distillée.

Les instruments nécessaires pour ce genre d'analyse sont : un *flacon d'essai* et une *burette divisée*.

Le flacon d'essai, bouché à l'émeri, a une capacité de 60^{cc} environ, et porte quatre traits circulaires, correspondant à des volumes de 10^{cc}, 20^{cc}, 30^{cc} et 40^{cc} à partir du fond.

Quant à la burette, elle n'est pas divisée en centimètres cubes : elle doit donner, immédiatement et sans calcul, le degré hydrotimétrique, correspondant au volume de liqueur d'épreuve employé pour obtenir la mousse persistante.

Or 1^{mol} = 100 de carbonate de calcium correspond à 1^{mol} = 111 de chlorure de calcium, et le degré hydrotimétrique, d'après sa définition, correspondra à $\frac{0,01 \times 111}{100} = 0^{\text{gr}},0111$ de chlorure de calcium ; par suite, le degré hydrotimétrique de la liqueur normale de chlorure de calcium sera

$$\frac{0,25}{0,0111} = 22.$$

De plus, si, comme l'ont proposé MM. Boutron et Boudet, l'on fait tous ces essais sur 40^{cc} de liquide, l'expérience prouve que 40^{cc} de liqueur normale exigent 2^{cc},4 de liqueur d'épreuve pour former une mousse persistante.

Par suite, si chacune des divisions de la burette doit représenter un degré hydrotimétrique, celles-ci s'obtiendront en divisant en 22 parties égales le volume de 2^{cc},4 et prolongeant ces divisions sur toute la hauteur de l'instru-

ment. Ce n'est cependant pas ce qui a été fait : le volume de 2^{cc},4 a été partagé en 23 parties égales, et le 0°, au lieu d'être placé en regard du premier trait, a été inscrit à côté du second. Pour expliquer cette particularité, les auteurs font observer que la quantité d'eau adoptée pour chaque expérience étant de 40^{cc}, quelle que soit sa composition, ils la considèrent comme formée de 40^{cc} d'eau pure et d'une proportion quelconque de matières susceptibles de décomposer le savon. Or, pour acquérir une certaine viscosité et devenir capable de produire une mousse persistante, 40^{cc} d'eau pure exigent une division de liqueur d'épreuve; par suite, la première division de la burette a dû être réservée pour cet usage et laissée en dehors de la graduation, afin que les divisions suivantes représentent uniquement la quantité de savon décomposé par les matières en solution dans l'eau.

Pour essayer une eau quelconque, on en verse dans le flacon d'essai jusqu'à la division 40, et l'on y ajoute goutte à goutte la liqueur d'épreuve en essayant de temps en temps s'il se produit par l'agitation une mousse persistante; on s'arrête lorsque celle-ci apparaît. La burette ayant été préalablement remplie jusqu'au trait circulaire qui précède le 0°, le numéro de la division à laquelle affleure le liquide restant indique le degré cherché.

Quand ce degré est supérieur à 25 ou 30, il se forme des grumeaux dans le liquide, et la méthode devient moins exacte. On tourne alors la difficulté en n'employant que 10^{cc}, 20^{cc} ou 30^{cc} de l'eau à analyser, et en y ajoutant de l'eau distillée pour faire 40^{cc}; on détermine le titre de ce liquide comme nous venons de l'indiquer, et, en multipliant le chiffre obtenu par 4, 2 ou $\frac{4}{3}$, on aura le degré cherché.

Les eaux, dont le degré hydrotimétrique est inférieur à 30, sont d'un excellent usage pour la boisson, le blanchissage et la cuisson des légumes. Celles dont le titre est compris entre 30° et 60° sont moins bonnes pour l'alimentation; elles sont impropres au lavage du linge et cuisent mal les légumes; employées pour l'alimentation des chaudières à vapeur, elles y produisent rapidement des *incrustations* ou dépôts de sels calcaires. Enfin les eaux qui marquent au-dessus de 60° sont impropres à tous les usages domestiques et industriels.

203. Eaux minérales. — Les matières, que ces eaux tiennent en dissolution, varient avec leur origine, et la plupart d'entre elles exercent sur l'économie une action qui les fait utiliser depuis longtemps dans la Thérapeutique. Elles émergent du sol tantôt froides, tantôt chaudes, c'est-à-dire à une température supérieure à 30°. D'après la nature des substances dissoutes, on divise ces eaux minérales en plusieurs groupes :

Eaux acidules ou gazeuses. — Ces eaux ont une saveur aigrelette; elles sont riches en anhydride carbonique (300^{cc} à 1000^{cc} par litre) qu'elles laissent dégager par l'agitation. Les plus connues sont celles de Saint-Galmier, de Seltz (1), de Saint-Allyre; cette dernière est en même temps très chargée de

(1) Cette eau naturelle ne doit pas être confondue avec les eaux artificiellement chargées d'anhydride carbonique et vendues sous le même nom; l'usage de ces der-

carbonates acides de calcium et de magnésium, de sorte que, au contact de l'air, elle laisse déposer un enduit très fin de carbonates sur les objets qui y ont été plongés, d'où le nom d'*eau pétisante* donné à l'eau de cette source.

Eaux alcalines. — Ces eaux doivent leur saveur au carbonate acide de sodium qu'elles renferment; les plus importantes sont les eaux de Vichy et de Vals.

Eaux sulfureuses. — Elles se reconnaissent facilement à leur odeur d'acide sulfhydrique; les unes contiennent du sulfure de sodium (eaux de Barèges et de Luchon); les autres du sulfure de calcium, provenant de la réduction du sulfate de calcium par des matières organiques : telles sont les eaux d'Enghien.

Eaux ferrugineuses. — Ces eaux contiennent le fer soit à l'état de carbonate (Orezza, Spa), soit à l'état de sulfate (eau de Passy).

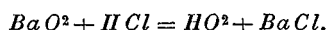
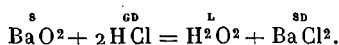
Eaux salines. — Ce groupe comprend toutes les eaux, qui ont une saveur salée ou amère et qui contiennent soit du chlorure de sodium accompagné de bromures et d'iodures (eaux de Bourbonne, de Kreuznach), soit du chlorure de sodium et du sulfate de sodium (eaux de Plombières et de Karlsbad), soit enfin du sulfate de magnésium (eaux de Sedlitz et de Pullna).

EAU OXYGÉNÉE.



Historique. — L'eau oxygénée a été découverte, en 1818, par Thenard

206. Préparation. — C'est encore au procédé de Thenard que l'on s'adresse aujourd'hui pour préparer l'eau oxygénée à son maximum de concentration. Ce procédé consiste à faire réagir l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum.



Dans de l'acide chlorhydrique étendu, placé dans un verre entouré de glace, on verse peu à peu, et en agitant constamment, une bouillie claire formée de bioxyde de baryum pulvérisé, humecté d'eau (1). Le bioxyde se dissout, en donnant la réaction précédem-

nières ne peut être recommandé, car elles sont rarement bien filtrées et elles contiennent du plomb, provenant de l'appareil qui a servi à les fabriquer ou du siphon dans lequel elles sont conservées.

(1) Il est important de verser le bioxyde dans l'acide chlorhydrique et de ne pas faire l'inverse, parce que l'eau oxygénée est plus stable en présence d'un excès d'acide et aussi parce que, dans l'opération inverse, l'eau oxygénée serait partiellement détruite par l'excès de bioxyde de baryum pulvérulent (208).

ment indiquée; on cesse d'en ajouter lorsque le liquide n'est plus que faiblement acide.

L'eau oxygénée, que l'on obtient dans cette première opération, est étendue d'une grande quantité d'eau. Pour la concentrer, on y ajoute, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré, en évitant toute élévation de température; l'acide décompose le chlorure de baryum en donnant de l'acide chlorhydrique (1), qui reste en dissolution dans l'eau oxygénée, et du sulfate de baryum qui se précipite au fond du vase; en versant dans ce liquide du bioxyde de baryum délayé dans de l'eau, comme dans la première opération, on aura évidemment une eau oxygénée plus concentrée. On recommencera une dizaine de fois ces additions successives d'acide sulfurique et de bioxyde, en séparant de temps en temps le sulfate de baryum précipité, et l'on aura finalement une eau oxygénée susceptible de laisser dégager (208) environ 30 fois son volume d'oxygène, limite que l'on ne peut guère dépasser par de nouvelles additions de bioxyde de baryum.

Cette eau oxygénée n'est pas pure : elle renferme de petites quantités de silice, d'alumine, d'oxydes de fer et de manganèse, provenant du bioxyde de baryum commercial. On la débarrasse de ces impuretés en y ajoutant de l'eau de baryte jusqu'à réaction légèrement alcaline, on filtre rapidement pour séparer le précipité, et l'on ajoute une ou deux gouttes d'acide sulfurique pour rendre la liqueur acide. Le liquide ne renferme plus que de l'eau oxygénée et du chlorure de baryum, que l'on élimine au moyen du sulfate d'argent; celui-ci donne du chlorure d'argent et du sulfate de baryum, tous deux insolubles. En filtrant, on obtient une solution d'eau oxygénée pure.

Pour concentrer cette eau oxygénée, il suffit de la maintenir pendant quelques jours dans le vide à côté d'une capsule contenant de l'acide sulfurique; la vapeur d'eau est absorbée et l'on peut obtenir un liquide qui laisse dégager 475 fois son volume d'oxygène.

On obtient immédiatement une solution étendue d'eau oxygénée pure en décomposant le bioxyde de baryum précipité pur (2) par

(1) Si l'on ajoutait directement de l'acide chlorhydrique dans le liquide, on augmenterait la dilution de l'eau oxygénée, et, de plus, on aurait finalement plus de chlore à éliminer, ce qui exigerait l'emploi d'une plus grande quantité de sulfate d'argent.

(2) Pour obtenir ce bioxyde, on traite celui du commerce par l'acide chlorhy-

l'acide sulfurique; il suffit de dissoudre peu à peu ce bioxyde dans de l'acide sulfurique, étendu de cinq fois son volume d'eau, et de filtrer pour séparer le précipité de sulfate de baryum.

L'eau oxygénée est aujourd'hui un produit industriel qui s'obtient en décomposant le bioxyde de baryum par un acide, dont le sel de baryum soit insoluble; c'est en général soit l'acide fluorhydrique, soit l'acide phosphorique (1); une simple filtration fournit la solution d'eau oxygénée. Ce liquide peut laisser dégager de 8 à 12 fois son volume d'oxygène. Cette eau oxygénée n'est naturellement pas pure, mais peut être purifiée, comme nous l'avons indiqué à propos du procédé de Thenard; on peut la concentrer par distillation dans le vide et obtenir ainsi, sans décomposition appréciable, un liquide laissant dégager 150 fois son volume d'oxygène.

207. Propriétés physiques. — L'eau oxygénée est un liquide incolore, ayant une saveur métallique désagréable et une faible odeur, rappelant celle de l'acide azotique. A son maximum de concentration, elle a une consistance sirupeuse. Sa densité est 1,458; elle ne se solidifie pas à -30° . Elle est légèrement volatile dans le vide. *et distille à 69° sous une pression de 2 cm, 6*

208. Propriétés chimiques. — L'eau oxygénée, formée avec absorption de chaleur, est facilement décomposable. Sous l'influence de la chaleur, elle se transforme en eau et en oxygène, et, si le liquide est à son maximum de concentration, le volume de l'oxygène obtenu, mesuré à 14° et à la pression de 76^{cm}, est égal à 475 fois le volume de l'eau oxygénée, tandis que la formule H^2O^2 correspond à 502 volumes. Cette décomposition est lente à 20° , mais peut devenir explosive si l'on élève la température. L'eau oxygénée étendue est beaucoup plus stable; elle peut être portée à l'ébullition, et l'eau en distillant en entraîne une certaine quantité non décomposée.

drique, comme s'il s'agissait de préparer de l'eau oxygénée, puis on ajoute peu à peu de l'eau de baryte de manière à précipiter complètement la silice, l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse; on filtre et l'on ajoute un excès d'eau de baryte. On obtient ainsi un précipité cristallin de bioxyde de baryum hydraté $BaO^2 + 10H^2O$, qui peut être décomposé immédiatement sous cet état, mais qui doit être desséché dans le vide, si l'on veut le conserver quelque temps avant de l'utiliser.

(1) L'acide sulfurique n'est pas employé, car, s'il est étendu, il attaque difficilement le bioxyde de baryum du commerce, et, s'il est concentré, il donne un dégagement d'oxygène ozonisé.

L'eau oxygénée blanchit la peau et y produit une espèce de brûlure. Elle ne se combine ni aux acides, ni aux bases, mais les acides la rendent plus stable; aussi, dans sa préparation, doit-on toujours maintenir la liqueur légèrement acide.

L'action qu'exerce l'eau oxygénée sur les corps simples et composés peut généralement se rapporter à l'un des trois cas suivants :

1° *Décomposition par simple contact d'un corps, qui reste lui-même inaltéré.* — L'eau oxygénée se dédouble très rapidement en eau et oxygène au contact d'un grand nombre de corps pulvérulents, tels que le charbon, l'argent, l'or, le platine et le bioxyde de manganèse; cette réaction est quelquefois explosive avec l'argent, l'or et le platine, obtenus par la précipitation d'un de leurs sels.

D'après M. Gernez, ces décompositions doivent être attribuées aux gaz qu'entraînent avec eux les corps pulvérulents, car la mousse de platine, débarrassée, par un contact prolongé avec de l'eau bouillante, de l'air condensé à sa surface, ne provoque plus la décomposition de l'eau oxygénée, et, d'autre part, celle-ci se décompose lentement quand on y fait passer un courant d'air. $\times \cdot \angle$

2° *Décomposition par un corps qui s'oxyde.* — L'arsenic et le sélénium en poudre décomposent rapidement l'eau oxygénée concentrée, et se transforment en acides; en liqueur étendue la réaction est lente, parce que les acides qui se forment donnent de la stabilité à l'eau oxygénée.

Parmi les métaux, ceux qui décomposent l'eau à froid agissent naturellement sur l'eau oxygénée d'une manière semblable : c'est le cas du potassium et du sodium. Le fer et l'étain n'ont pas d'action sensible.

Un certain nombre d'oxydes métalliques sont peroxydés par l'eau oxygénée; ainsi l'oxyde de cuivre hydraté bleu se change en un oxyde jaune d'ocre, qui est plus riche en oxygène; de même la baryte, la strontiane et la chaux dissoutes dans l'eau donnent, avec l'eau oxygénée, des précipités de bioxydes de baryum, de strontium et de calcium. \curvearrowright

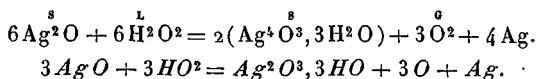
Avec la baryte, on obtient du bioxyde hydraté $BaO^2 + 10H^2O$, si la baryte est employée en excès, et une combinaison de bioxyde et d'eau oxygénée $BaO^2 + H^2O^2$, dans le cas contraire. Ce dernier composé se détruit lentement, en laissant dégager de l'oxygène et régénérant la baryte, de sorte que cette dernière pourra se combiner avec une nouvelle quantité d'eau oxygénée et que, les mêmes réac-

tions se reproduisant successivement, on arrivera à la destruction totale de l'eau oxygénée; c'est à des réactions du même ordre qu'il faut attribuer la destruction de l'eau oxygénée par les autres liquides alcalins.

L'eau oxygénée oxyde de même le sulfure de plomb et le transforme en sulfate. 3)

3° *Destruction de l'eau oxygénée par des oxydes, qui se trouvent simultanément réduits.* — L'oxyde d'argent sec réagit violemment, et souvent avec explosion, sur l'eau oxygénée concentrée : il se dégage de l'oxygène et l'argent est mis en liberté. Il est probable que l'oxyde agit d'abord comme un corps pulvérulent, et que l'élévation de température, résultant de la décomposition de l'eau oxygénée, provoque celle de l'oxyde d'argent; c'est là une réaction, par entraînement (76):

L'oxyde d'argent humide réagit d'une manière différente sur l'eau oxygénée étendue : une partie seulement du métal devient libre, l'autre forme du sesquioxyde d'argent hydraté.



Si l'on n'emploie qu'une faible quantité d'oxyde, le sesquioxyde peut se combiner à l'eau oxygénée en excès, pour donner une combinaison peu stable $\text{Ag}^4\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}^2$, qui se dédouble presque aussitôt en oxygène et sesquioxyde hydraté, et le même phénomène se reproduit jusqu'à destruction totale de l'eau oxygénée.

L'eau oxygénée détruit l'ozone avec formation d'eau et d'oxygène libre.

Elle réduit de même le permanganate de potassium, surtout en présence d'une petite quantité d'acide; il se forme un sel manganeux, l'oxygène se dégage, et le liquide se trouve décoloré.

Il est probable que, dans ces réactions, il se forme un composé plus oxygéné, très peu stable, tel qu'un trioxyde d'hydrogène, qui se dédouble immédiatement en oxygène et eau.

209. *Composition.* — Elle a été déterminée par Thenard. Il a cherché quel était le poids d'oxygène, que pouvait laisser dégager un poids donné d'eau oxygénée, à son maximum de concentration, lorsqu'on la décompose par la chaleur ou le bioxyde de manganèse.

Pour cela, il pesa un poids p d'eau oxygénée dans une ampoule

fermée à la lampe; puis, après avoir fait passer cette ampoule au sommet d'une éprouvette remplie de mercure et contenant une certaine quantité d'eau (1), il brisa l'ampoule au moyen d'une baguette de verre qui resta dans l'éprouvette.

Il disposa une série d'expériences de la même manière et décomposa la solution d'eau oxygénée, soit en approchant des charbons allumés de la partie supérieure de l'éprouvette, soit en introduisant dans le liquide du bioxyde de manganèse pulvérulent. Du volume d'oxygène dégagé il déduisait le poids p' de ce gaz et trouva ainsi, comme valeur moyenne du rapport $\frac{p'}{p}$, la fraction $\frac{8}{17}$. Par suite, 17^{gr} d'eau oxygénée, en se décomposant, donnent 8^{gr} d'oxygène et 9^{gr} d'eau, et, la composition de cette dernière étant connue, on en déduit que, dans l'eau oxygénée, l'hydrogène et l'oxygène sont unis dans le rapport de 1 à 16; ce résultat conduit à la formule H^2O^2 .

La décomposition de l'eau oxygénée par le bioxyde de manganèse est employée aujourd'hui pour le titrage des eaux oxygénées commerciales (2).

M. Riche a montré que, pour obtenir des résultats concordants, il était bon d'aciduler l'eau oxygénée par l'acide sulfurique; dans ces conditions, le bioxyde de manganèse perd aussi la moitié de son oxygène et l'on doit alors retrancher, du volume gazeux obtenu, celui qui provient de la décomposition de l'oxyde de manganèse.

210. Caractères de l'eau oxygénée. — L'eau oxygénée décolore le permanganate de potassium légèrement acidulé.

Elle met en liberté l'iode de l'iodure de potassium, et l'on peut, par ce procédé, reconnaître des traces d'eau oxygénée, si l'on additionne le liquide d'un peu d'empois d'amidon; toutefois, l'apparition de la coloration bleue n'est pas instantanée, surtout si l'on n'opère pas en liqueur acide. La sensibilité de cette réaction est augmentée et l'apparition de la coloration bleue devient instantanée, si l'on ajoute au liquide une goutte de sulfate ferreux.

Enfin, à côté de ces réactions, que l'eau oxygénée partage avec quelques autres corps, il en-existe une autre, tout à fait caractéristique : le liquide à essayer est additionné d'une petite quantité d'éther et de deux ou trois gouttes d'acide chromique et l'on agite le tout; si le liquide renferme de l'eau oxygénée, l'éther, qui se rassemble à la partie supérieure, prend une teinte bleue. Ce composé bleu, dont la composition est encore mal connue, a reçu le nom

(1) Il était nécessaire d'opérer sur de l'eau oxygénée diluée pour ne pas avoir une décomposition explosive, mais, dans ces conditions, la destruction de l'eau oxygénée n'est pas totale, comme nous l'avons vu; aussi Thenard a-t-il toujours trouvé un poids d'oxygène un peu faible.

(2) On dit qu'une eau oxygénée est à 10 volumes si elle laisse dégager 10 fois son volume d'oxygène.

d'*acide perchromique*; il est très instable et, au bout de peu de temps, la coloration bleue passe au vert.

211. Usages. — L'eau oxygénée a reçu un certain nombre d'applications. Déjà Thenard l'avait proposée pour restaurer les tableaux noircis sous l'influence des émanations sulfurées; le carbonate de plomb ou *céruse*, qui est la base des couleurs employées en peinture, est transformé, par l'acide sulfhydrique, en sulfure de plomb noir et, comme l'eau oxygénée convertit ce dernier en sulfate de plomb, qui est blanc, le tableau reprendra sa couleur primitive, sous l'influence de l'eau oxygénée.

On l'emploie pour modifier la teinte des cheveux : les cheveux blonds deviennent blancs, et les cheveux bruns prennent un ton blond ardent. Elle est utilisée pour blanchir l'ivoire, les os, la laine, la soie, les plumes d'autruche et les éponges. Enfin c'est un antiseptique très puissant.

COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC LE CHLORE.

On ne connaît que deux combinaisons, formées exclusivement de chlore et d'oxygène; ce sont :

L'anhydride hypochloreux.....	Cl^2O	ClO .
Le peroxyde de chlore.....	ClO^2	ClO^2 .

A ces composés, on a quelquefois ajouté l'*anhydride chloreux* dont la composition serait représentée, d'après Millon, par la formule Cl^2O^3 ; des expériences plus récentes ayant montré que l'existence de ce composé était assez douteuse, nous n'en parlerons pas ici.

A ces deux composés, viennent se rattacher quatre autres corps qui, outre le chlore et l'oxygène, renferment de l'hydrogène; ces quatre substances constituent les acides oxygénés du chlore :

Acide hypochloreux.....	ClOH	ClO, HO .
Acide chloreux.....	ClO^2H	ClO^2, HO .
Acide chlorique.....	ClO^3H	ClO^3, HO .
Acide perchlorique.....	ClO^4H	ClO^4, HO .

Il faut, toutefois, remarquer que la composition représentée par les formules que nous donnons pour les trois premiers de ces composés a été déduite de l'étude de leurs sels; on n'a pu l'établir par des expériences directes parce qu'il est impossible de séparer ces acides de l'eau, au sein de laquelle ils prennent naissance.

Aucun de ces composés ne peut être obtenu par union directe des éléments : ce sont des corps endothermiques.

ANHYDRIDE HYPOCHLOREUX.

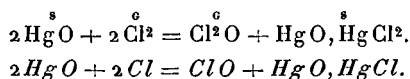
Cl²O.

ClO.

Historique. — L'anhydride hypochloreux a été découvert par Balard, au cours des recherches qu'il avait entreprises pour déterminer la nature des chlorures décolorants.

212. Préparation. — Balard retirait ce composé d'une solution aussi concentrée que possible d'acide hypochloreux, qu'il mettait en présence d'une substance avide d'eau et l'absorbant sans trop grand dégagement de chaleur : c'était l'azotate de calcium ou l'acide métaphosphorique.

Aujourd'hui, on l'obtient immédiatement, sans passer par la solution. La méthode, imaginée par Gay-Lussac, consiste à faire réagir le chlore sur l'oxyde de mercure sec, à température aussi basse que possible; il se forme du chlorure de mercure, lequel s'unit à de l'oxyde non décomposé pour donner un oxychlorure.

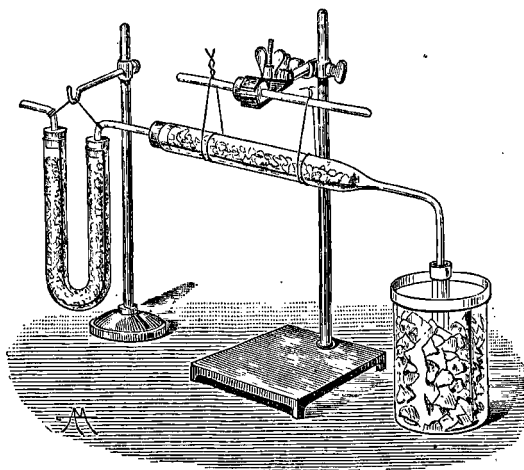


L'oxyde de mercure existe sous deux modifications : l'une, l'oxyde rouge, obtenue par décomposition partielle de l'azotate mercurique, sous l'influence de la chaleur; l'autre, l'oxyde jaune, par précipitation d'un sel mercurique au moyen de la potasse. Ces deux variétés ne se comportent pas de la même manière vis-à-vis du chlore : le chlore *sec* n'attaque que peu ou point l'oxyde rouge, et il réagit assez vivement sur l'oxyde jaune, séché à basse température, pour que la chaleur qui en résulte détruit l'anhydride hypochloreux. Pelouze a tourné cette difficulté en employant de l'oxyde jaune qui a été maintenu, pendant un certain temps, vers 350°; dans ces conditions, l'attaque est beaucoup moins vive.

Cet oxyde jaune est mélangé avec de la pierre ponce, en petits fragments, puis introduit dans un long tube de verre (*fig. 51*), entouré de glace et disposé horizontalement. L'une des extrémités de ce tube est mise en communication, par l'intermédiaire d'un tube desséchant, avec un appareil producteur de chlore; à l'autre, est soudé un tube de petit diamètre, qui amène le gaz soit au fond d'un flacon, comme pour le chlore, soit dans un petit tube, entouré d'un mélange réfrigérant, si l'on veut avoir l'anhydride liquide. Pour obtenir l'anhydride hypochloreux, exempt de chlore, il est nécessaire d'employer une assez longue colonne d'oxyde de mercure et de ne faire passer le chlore que très lentement.

213. Propriétés physiques. — L'anhydride hypochloreux est un gaz jaune brun d'une odeur irritante. Sa densité est 3,03. Par refroidissement, il se condense en un liquide brun foncé bouillant à 5°.

Fig. 5r.



Il est très dangereux à manier : il agit vivement sur les organes respiratoires et la moindre vibration, imprimée au tube qui le renferme, le décompose avec explosion. Une température peu élevée, de même que l'étincelle électrique, le décompose avec détonation. L'anhydride hypochloreux est très soluble dans l'eau et fournit une solution jaune orangé.

214. Propriétés chimiques. — En raison de son instabilité, l'anhydride hypochloreux est à la fois un oxydant et un chlorurant énergique. Le phosphore, l'arsenic, le potassium, l'ammoniac, le phosphure d'hydrogène y brûlent en produisant une explosion. Le mercure l'attaque aussi, mais assez lentement pour que l'on puisse transvaser le gaz sur le mercure.

215. Composition. — L'anhydride hypochloreux a été analysé par Balard de la manière suivante. Après avoir introduit 50^{vol} du gaz dans une éprouvette placée sur la cuve à mercure, il en a provoqué la décomposition par une faible élévation de température. Le volume du mélange de chlore et d'oxygène résultant de cette décomposition fut trouvé très voisin de 75^{vol} (l'écart observé devait être attribué à l'absorption d'un peu de chlore par le mercure de la

cuve). En traitant ce mélange par la potasse, il obtint un résidu de 25^{vol}.

Il en résulte que 2^{vol} d'anhydride hypochloreux sont formés de 2^{vol} de chlore et de 1^{vol} d'oxygène; par suite, la formule de ce composé sera Cl²O.

ACIDE HYPOCHLOREUX.

ClOH.

ClO,HO.

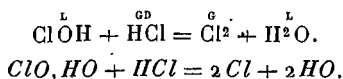
Historique. — L'acide hypochloreux, de même que son anhydride, a été découvert par Balard.

216. Préparation. — Cet acide se prépare encore par le procédé de Balard. Un flacon de 2^{lit} à 3^{lit} de capacité est rempli de chlore et l'on y verse 50^{cc} d'eau, tenant en suspension de l'oxyde rouge de mercure; on bouche, on agite et l'on ouvre de temps en temps pour laisser rentrer l'air. Si l'on a eu soin de mettre assez d'oxyde pour que la poudre, qui se trouve au fond du flacon, conserve une couleur rosée, tout le chlorure de mercure se transforme en oxychlorure insoluble et, en filtrant, on obtient une solution d'acide hypochloreux pur; si cette poudre présente la couleur blanche de l'oxychlorure, il est à craindre que la solution ne contienne aussi du chlorure mercurique.

Ce même acide s'obtient encore en recueillant, dans l'eau, l'anhydride hypochloreux préparé par la méthode de Gay-Lussac.

217. Propriétés. — L'acide hypochloreux n'est connu qu'en solution dans l'eau. Lorsque cette solution est concentrée, elle se détruit rapidement, surtout à la lumière solaire, et se transforme alors en un mélange d'acides chlorhydrique et perchlorique; étendue, on peut la distiller sans décomposition.

L'acide hypochloreux est un oxydant énergique : il oxyde le soufre et l'iode; il décompose l'acide chlorhydrique avec mise en liberté de chlore.



La même solution détruit l'ammoniaque avec formation d'azote et de chlorure d'ammonium, lequel peut, à son tour, donner du chlorure d'azote. Elle transforme les protoxydes de manganèse et de fer en peroxydes, le sulfure de plomb en sulfate.

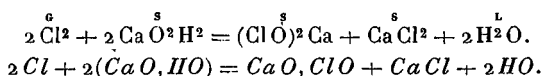
Enfin, cette solution possède un très grand pouvoir décolorant.

Il résulte des expériences de Gay-Lussac que ce pouvoir décolorant est exactement le double de celui du chlore contenu dans la solution, car l'acide agit à la fois par son chlore et par son oxygène. Or, nous avons vu que, pour préparer cet acide (212), il faut employer une quantité de chlore double de celle qu'il contient; par suite, le pouvoir décolorant de la solution est égal à celui du chlore qui lui a donné naissance. C'est là un fait d'une très grande importance, au point de vue de la substitution de l'acide hypochloreux au chlore dans le blanchiment.

218. Hypochlorites. — Les hypochlorites et, en particulier, ceux de sodium et de calcium, présentent les mêmes propriétés que l'acide hypochloreux libre, en raison de la facilité avec laquelle cet acide est déplacé de ses sels par les acides les plus faibles, tels que l'acide carbonique; ils sont moins altérables, plus faciles à transporter que ce dernier et, par suite, le remplacent d'une manière avantageuse dans toutes ses applications.

Les produits que l'on emploie ne sont pas les hypochlorites purs, mais un mélange de ces sels avec le chlorure correspondant; on les désigne, dans l'industrie, sous les noms de chlorures de *chaux* et de *soude*.

Le plus important est le chlorure de chaux, que l'on prépare en faisant agir, à basse température, le chlore sur la chaux éteinte.



Ce produit forme une poudre blanche, qui doit être conservée à l'abri de l'air humide.

Quant au chlorure de *soude*, ou *eau de Javelle* (1), on pourrait l'obtenir par l'action du chlore sur une solution étendue de soude; mais il est plus économique de traiter le chlorure de chaux dissous par le carbonate de sodium: il se précipite du carbonate de calcium et le liquide clair surnageant constitue l'*eau de Javelle*.

219. Usages. — Le chlorure de chaux est employé pour le blanchiment des toiles et de la pâte à papier, puis comme désinfectant. L'*eau de Javelle* est réservée au blanchissage du linge, parce que le chlorure de chaux décomposerait le savon, en donnant des sels insolubles.

(1) Le produit, connu autrefois sous le nom d'*eau de Javelle* (124), ne se prépare plus dans l'industrie, et l'on applique aujourd'hui ce nom à l'ancienne eau de Barraque.

ACIDE CHLOREUX.

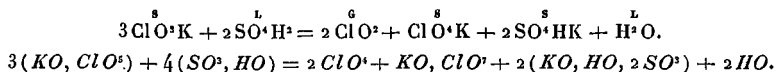
220. On ne connaît pas l'acide chloreux libre. Les chlorites alcalins se forment en même temps que les chlorates correspondants, quand on traite le peroxyde de chlore par les alcalis. Ces chlorites alcalins sont solubles dans l'eau.

PEROXYDE DE CHLORE.



Historique. — Le peroxyde de chlore paraît avoir été découvert simultanément par H. Davy et F. Stadion.

221. **Préparation.** — Du chlorate de potassium fondu et pulvérisé est délayé dans de l'acide sulfurique concentré, refroidi par un mélange de glace et de sel, puis on introduit cette masse fluide dans un petit tube à essai, que l'on chauffe au bain-marie. Le peroxyde de chlore se dégage, et l'on obtient comme résidu un mélange de perchlorate et de sulfate acide de potassium.



Cette réaction est très dangereuse; il convient de ne pas employer plus de 2^{gr} à 3^{gr} de chlorate à la fois, de ne pas chauffer au-dessus de 40°, et d'éviter que le bouchon, qui ferme le tube, soit en contact avec une trace du mélange. Si l'on veut obtenir le peroxyde de chlore liquide, on fera rendre le tube abducteur au fond d'un tube refroidi.

On prépare avec moins de danger une solution de ce composé en chauffant au bain-marie un mélange de chlorate de potassium et d'acide oxalique. En même temps que le peroxyde de chlore, il se dégage de l'anhydride carbonique et le résidu est formé d'oxalate de potassium.

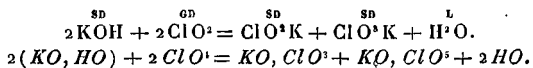
222. **Propriétés.** — A l'état gazeux, le peroxyde de chlore possède une couleur jaune, plus foncée que celle du chlore; son odeur est suffocante. Sa densité (déduite de sa composition) est 2,34; elle permet de le recueillir par déplacement, comme le chlore. Sous l'influence d'un mélange réfrigérant, le gaz se condense en un liquide rouge, bouillant vers 10°. Il est assez soluble dans l'eau; cette solution se transforme lentement en un mélange d'acides chloreux et chlorique.

La lumière le décompose lentement en ses éléments; la chaleur et l'étincelle électrique le détruisent avec détonation.

De même que l'anhydride hypochloreux, le peroxyde de chlore détone au contact du soufre ou du phosphore. Les substances facilement combustibles, telles que l'éther, le sucre, prennent feu au contact de ce composé: c'est ainsi qu'un mélange de sucre et de chlorate de potassium prend feu, quand on y verse de l'acide sulfurique.

Mis en présence des bases alcalines, le peroxyde de chlore se dédouble en

donnant un mélange de chlorite et de chlorate.



C'est donc à tort qu'il avait été désigné sous le nom d'*acide hypochlorique*, puisqu'il ne forme pas d'*hypochlorates*.

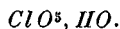
223. Composition. — Cette détermination, effectuée tout d'abord par Davy, au moyen de la méthode qu'employa, plus tard, Balard pour l'anhydride hypochloreux, a été reprise par Gay-Lussac.

Il a employé, dans ce but, un tube de verre de faible diamètre, sur lequel on avait soufflé trois ou quatre ampoules. En faisant passer un courant de peroxyde de chlore dans ce tube, et chauffant la partie du tube capillaire qui précède les ampoules, le gaz se décompose et les ampoules se remplissent d'un mélange de chlore et d'oxygène, dans les proportions qui constituent le peroxyde de chlore.

Pour trouver le rapport des volumes de ces deux gaz, Gay-Lussac séparait les ampoules par un trait de lime et faisait passer le gaz de chacune dans une éprouvette graduée, contenant une solution de potasse, destinée à absorber le chlore; le volume de l'oxygène s'obtenait par une simple lecture, le niveau du liquide ayant été amené à être le même à l'intérieur et à l'extérieur de l'éprouvette. L'ampoule était ensuite remplie d'eau et, en la vidant dans l'éprouvette graduée, on avait son volume; le volume du chlore était égal à la différence entre celui de l'ampoule et celui de l'oxygène.

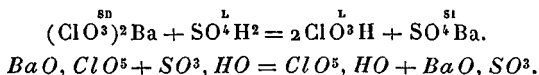
Gay-Lussac a ainsi reconnu que 100^{vol} du mélange gazeux contenaient 67^{vol}, 1 d'oxygène et 32^{vol}, 9 de chlore; ces deux nombres étant sensiblement dans le rapport de 2 à 1, le peroxyde de chlore renferme, pour 1^{vol} de chlore, 2^{vol} d'oxygène.

ACIDE CHLORIQUE.



Historique. — Berthollet, en étudiant l'action du chlore sur la potasse, avait obtenu un sel blanc, le *muriate suroxygéné de potasse*, qui n'est autre que le chlorate de potassium. C'est de ce sel que Gay-Lussac a retiré l'acide chlorique.

224. Préparation. — L'acide chlorique s'obtient en versant goutte à goutte de l'acide sulfurique dans une solution de chlorate de baryum. (1), jusqu'à cessation de précipité.



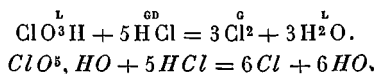
(1) Ce chlorate de baryum était autrefois obtenu, dans les laboratoires, en faisant agir successivement, sur le chlorate de potassium, l'acide hydrofluosilicique, puis l'eau de baryte. Aujourd'hui, c'est un produit industriel, que l'on prépare au moyen

Le liquide, séparé par filtration du sulfate de baryum, est formé par une solution étendue d'acide chlorique; on le concentre d'abord sous l'action de la chaleur, jusqu'à ce qu'il commence à se décomposer, on laisse refroidir, et on le place dans le vide, à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique.

Quant aux chlorates, ils se forment, en même temps que les chlorures correspondants, par l'action du chlore sur les solutions alcalines chaudes ou concentrées.

225. Propriétés. — L'acide chlorique n'est connu qu'en dissolution. S'il est étendu, ce liquide est incolore et inodore; par la concentration, il devient sirupeux, prend une coloration jaune et dégage une odeur particulière. Le liquide le plus concentré que l'on puisse obtenir, sans qu'il présente de décomposition à la température ambiante, ne renferme que 40 pour 100 d'acide chlorique. Exposé à la lumière, et plus rapidement sous l'action de la chaleur, l'acide chlorique concentré se transforme en acide perchlorique, avec dégagement de chlore et d'oxygène.

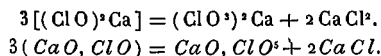
C'est un oxydant énergique, il oxyde l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, l'acide chlorhydrique.



Cette même réaction se produit encore, si l'on remplace l'acide chlorique par le chlorate de potassium, mais le chlore obtenu est toujours mélangé de peroxyde de chlore; c'est ce mélange que Davy regardait comme un nouveau composé oxygéné du chlore, qu'il appelait *euchlorine*.

La réduction de l'acide chlorique, ou d'un mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique, par l'acide arsénieux, fournit de même un mélange de composés oxygénés du chlore que Millon regardait comme une combinaison définie, l'*anhydride chloreux* $\text{Cl}^2\text{O}^{\text{a}}$.

du chlorure de chaux : celui-ci, soumis à l'action de la chaleur, se transforme en un mélange de chlorure et de chlorate.



On reprend par l'eau et, par évaporation, l'on fait cristalliser la majeure partie du chlorure de calcium. Cette solution, riche en chlorate de calcium, est versée dans une solution de chlorure de baryum saturée à chaud; par refroidissement, le chlorate de baryum se dépose.

Les corps organiques comme l'alcool, le bois et le papier sont vivement oxydés, et peuvent même prendre feu au contact de l'acide chlorique concentré.

226. Composition. — La composition de cet acide n'a pas été déterminée directement : elle a été déduite de celle du chlorate de potassium, d'abord par Gay-Lussac, puis plus tard par Marignac et Pelouze.

On a pris un poids P de chlorate de potassium pur, que l'on a soumis à l'action de la chaleur, de façon à le transformer en chlorure; soit p le poids de ce chlorure, $P - p$ représente le poids d'oxygène contenu dans le chlorate. D'autre part, la composition du chlorure de potassium étant connue, on sait qu'un poids p de ce composé renferme un poids p' de chlore; par suite, dans le poids P de chlorate de potassium, le potassium, le chlore et l'oxygène se trouvent dans les proportions suivantes :

Potassium.....	$p - p'$
Chlore.....	p'
Oxygène.....	$P - p$

Mais le chlorate de potassium représente de l'acide chlorique, dans lequel un atome d'hydrogène a été remplacé par un atome de potassium pesant 39; par suite, l'acide chlorique renferme :

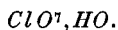
Hydrogène.....	$\frac{P - p'}{39} = 1$
Chlore.....	$p' = 35,5$
Oxygène...	$P - p = 48$

L'acide chlorique doit donc être représenté par la formule ClO^3H .

227. Caractères des chlorates. — Tous les chlorates sont solubles dans l'eau; le chlorate de potassium seul est peu soluble. Les chlorates solides, chauffés au rouge, laissent dégager tout leur oxygène et se transforment en chlorures, faciles à reconnaître. Enfin, l'acide sulfurique, versé dans la solution d'un chlorate, le décompose avec mise en liberté de peroxyde de chlore, qui colore le liquide en jaune.

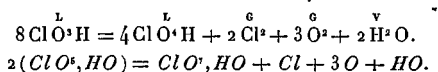
228. Usages. — L'acide chlorique, ou plutôt le chlorate de potassium, a des applications assez nombreuses, grâce à la facilité avec laquelle il cède son oxygène. On l'utilise pour la fabrication des allumettes, dites suédoises, et pour celle des pièces d'artifice. La préparation de certaines matières colorantes, la teinture, l'impression des tissus, en consomment de notables quantités.

ACIDE PERCHLORIQUE.



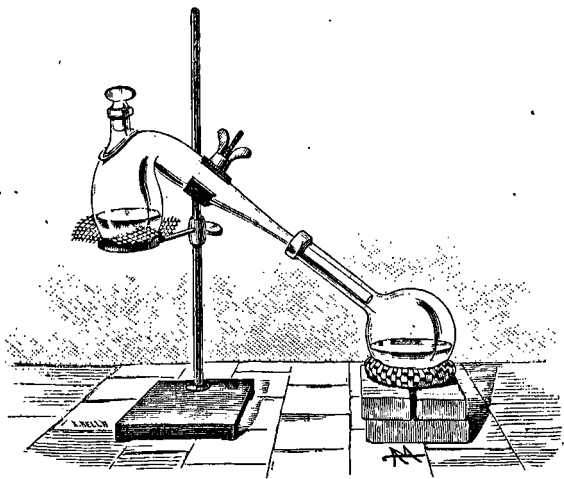
Historique. — Son sel de potassium s'obtient comme résidu de la préparation du peroxyde de chlore (221) et c'est de ce sel que Stadion a retiré l'acide perchlorique, qu'il appela *acide chlorique oxygéné*.

229. Préparation. — On obtient facilement une solution étendue d'acide perchlorique en traitant le chlorate de potassium par l'acide hydrofluosilicique, puis distillant le liquide séparé du fluosilicate de potassium insoluble. Dans ces conditions, l'acide chlorique, tout d'abord formé, se décompose en acide perchlorique, chlore et oxygène.



Quant à l'acide concentré, c'est par le procédé de M. Roscoë qu'on l'obtient le plus facilement. Du chlorate de potassium est d'abord soumis à l'action de la chaleur, de façon à le transformer en perchlorate (173); puis ce perchlorate est introduit dans une cornue, avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré. La cornue étant mise en communication avec un ballon à long col (*fig. 52*), on chauffe le mélange; il se dégage du chlore et l'on recueille

Fig. 52.



dans le récipient un liquide, qui se prend bientôt en une masse cristalline : c'est l'hydrate $\text{ClO}^{\text{L}}\text{H} + \text{H}^{\text{V}}\text{O}$. On obtient un acide très concentré en distillant à nouveau cet hydrate avec de l'acide sulfurique concentré, et s'arrêtant quand ces mêmes cristaux apparaissent dans le col de la cornue. Le rendement est toujours faible, parce que, à la température à laquelle il distille, l'acide perchlorique se décompose assez rapidement.

L'acide préparé comme nous venons de l'indiquer contient, en réalité, un peu plus d'eau que n'en exige la formule ClO^4H . L'acide, qui répond à cette formule, a été obtenu par M. Berthelot en plaçant l'acide concentré dans un mélange réfrigérant; il se sépare du liquide sous forme de cristaux.

On connaît un hydrate d'acide perchlorique dont la composition est représentée par la formule $\text{ClO}^4\text{H} + \text{H}^2\text{O}$. On l'obtient facilement en ajoutant à l'acide normal la quantité d'eau exigée par la formule précédente: le liquide s'échauffe, et, par refroidissement, se prend en une masse cristalline.

230. Propriétés. — L'acide normal ClO^4H est un corps solide, légèrement jaune, fondant à 15° ; il absorbe facilement l'humidité de l'air et se transforme en un liquide jaunâtre. C'est un corps assez instable, qui se décompose même à l'abri de la lumière, plus rapidement sous l'action de la chaleur, et souvent d'une manière explosive. La combinaison de cet acide avec l'eau est accompagnée d'un dégagement de chaleur bien supérieur à celui que donne l'acide sulfurique dans les mêmes conditions.

L'hydrate $\text{ClO}^4\text{H} + \text{H}^2\text{O}$ fond vers 50° . Il se dissout aussi dans l'eau avec dégagement de chaleur; il se décompose par la chaleur en donnant un acide étendu, du chlore et de l'oxygène.

Quant aux propriétés chimiques de l'acide, elles sont différentes suivant que l'on a affaire à l'acide concentré ou à l'acide étendu.

Lorsque l'acide est concentré, il donne lieu à des oxydations très vives: il enflamme l'acide iodhydrique, transforme les acides sulfureux et arsénieux en acides sulfurique et arsénique; il enflamme le bois et le papier. Il est cependant à remarquer que, si l'oxydation porte sur un composé hydrogéné, la réaction s'arrête bientôt par suite de la formation d'eau qui dilue l'acide.

En solution étendue, l'acide présente une stabilité comparable à celle de l'acide sulfurique: il est irréductible par les acides sulfureux, sulfhydrique, hydrosulfureux et par le zinc en présence des acides.

231. Composition. — La composition de l'acide perchlorique a été déduite de celle du perchlorate de potassium, analysé par Stadion, puis par Gay-Lussac. La méthode employée était celle que nous avons décrite pour le chlorate de potassium (226); elle a conduit à la formule ClO^4H .

232. Caractères des perchlorates. — Comme les chlorates, tous les perchlorates sont facilement solubles dans l'eau, sauf le perchlorate de potassium. L'acide sulfurique versé dans la solution d'un perchlorate ne décompose pas l'acide perchlorique (différence avec les chlorates).

COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC LE BROME ET L'IODE.

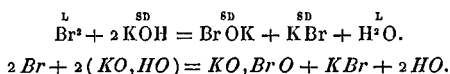
On ne connaît pas de composés formés exclusivement de brome et d'oxygène, mais il existe deux corps formés d'oxygène, de brome et d'hydrogène; ce sont les acides oxygénés du brome:

L'acide hypobromeux.....	BrOH	BrO, HO .
L'acide bromique.....	BrO^2H	BrO^2, HO .

Ces deux composés correspondent aux acides hypochloreux et chlorique; ils se forment dans les mêmes conditions et présentent avec eux les plus grandes analogies.

233. L'acide hypobromeux n'est connu qu'en solution étendue, et se forme par l'action de l'eau de brome sur l'oxyde rouge de mercure. Il possède des propriétés oxydantes très marquées et se détruit facilement à une température voisine de 60°.

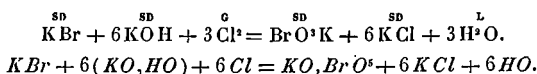
Les hypobromites prennent naissance, en même temps que le bromure correspondant, quand on fait réagir le brome sur les solutions alcalines étendues et froides.



234. L'acide bromique s'obtient en décomposant le bromate de baryum par l'acide sulfurique étendu.

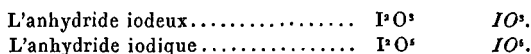
La solution d'acide bromique est un oxydant énergique, qui transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique et met en liberté le brome de l'acide bromhydrique.

Les bromates se forment par l'action du brome sur les solutions alcalines concentrées, et aussi par oxydation des bromures au moyen du chlore en présence d'une solution alcaline.

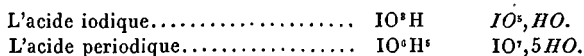


Ils sont moins solubles que les chlorates. Le bromate de potassium, soumis à l'action de la chaleur, se décompose en bromure et oxygène, sans que l'on puisse observer la formation d'un composé correspondant au perchlorate de potassium.

Avec l'iode, l'oxygène forme deux composés :

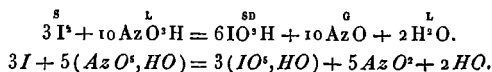


A ces deux corps viennent s'ajouter deux acides oxygénés de l'iode :



235. L'anhydride iodeux se forme par l'action de l'ozone sur l'iode. L'anhydride iodique se produit par déshydratation de l'acide iodique à la température de 200°.

236. L'acide iodique se prépare en oxydant l'iode au moyen de l'acide azotique concentré.

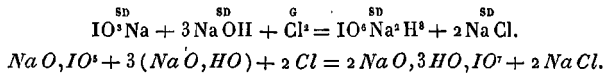


On chauffe au bain-marie; lorsque l'iode est complètement oxydé, on évapore à sec et l'on élève la température à 200°; on obtient de l'anhydride iodique, que l'on dissout dans l'eau : le liquide s'échauffe et, par refroidissement, laisse déposer l'acide iodique cristallisé.

L'acide iodique produit des oxydations analogues à celles que donne l'acide chlorique.

Les iodates s'obtiennent par l'action de l'iode sur les solutions alcalines.

237. Le periodate de sodium se forme par oxydation de l'iodate au moyen du chlore, en présence d'une solution alcaline.



Ce periodate, peu soluble dans l'eau, est dissous dans l'acide azotique étendu et transformé en sel de plomb, que l'on décompose par l'acide sulfurique.

La chaleur décompose l'acide periodique en acide iodique et oxygène. Cet acide paraît être pentabasiq.ue.

SOUFRE.

$$\text{S}^2 = 22^{\text{lit}}, 32.$$

$$\text{S} = 5^{\text{lit}}, 58.$$

$$\text{Poids atomique} \dots \dots \dots 32 \quad \text{Équivalent} \dots \dots \dots 16$$

Historique. — Le soufre est connu depuis les temps les plus reculés.

238. **État naturel.** — On le trouve à l'état natif dans les terrains qui avoisinent les volcans (*solfatares*); il y forme des masses cristallines, opaques, disséminées dans l'argile. On rencontre aussi le soufre dans les terrains tertiaires; ces dépôts sont connus sous le nom de *solfares* : le soufre s'y trouve quelquefois en cristaux jaunes, transparents, assez volumineux.

A l'état de combinaison, le soufre est également très répandu dans la Nature : ses composés les plus importants sont le bisulfure de fer ou *pyrite* FeS^2 , le sulfure de plomb ou *galène* PbS , le sulfure de zinc ou *blende* ZnS , le sulfure d'antimoine ou *stibine* Sb^2S^3 , puis quelques sulfates, en particulier le sulfate de calcium hydraté ou *gypse* $\text{SO}^4\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$.

239. **Extraction du soufre.** — A l'exception des pyrites et des résidus de la fabrication de la soude, qui sont utilisés pour produire une certaine quantité de soufre, on peut dire que la presque totalité du soufre, que l'on trouve dans le commerce, provient du soufre natif que l'on rencontre si abondamment en Italie et en particulier en Sicile. La séparation du soufre et des matières terreuses, qui l'accompagnent, peut s'effectuer par fusion, par distillation ou par dissolution.

240. *Fusion*. — Cette méthode repose sur la propriété que possède le soufre de fondre à une température peu supérieure à 100° , et de se séparer ainsi des matières terreuses infusibles qui l'accompagnent.

Le procédé le plus généralement suivi (procédé des *calcaroni*) consiste à établir, sur un sol dallé et légèrement incliné, une meule analogue à celles qui servent dans nos forêts, pour la fabrication du charbon de bois. Les morceaux de minerai les plus gros sont placés au bas, et l'on a soin de ménager au centre une espèce de cheminée; la partie supérieure est formée par du minerai pulvérulent et recouverte de matières terreuses. Le volume de la meule est de 200^{m^3} à 300^{m^3} .

On enflamme la meule, en projetant dans la cheminée des herbes sèches soufrées et allumées; l'air ne se renouvelant pas facilement, la combustion est lente; une partie seulement du soufre brûle et dégage une quantité de chaleur suffisante pour faire fondre le reste, qui s'écoule sur le sol incliné. Quand le bas du calcarone est plein de soufre, on débouche une ouverture, qui se trouve au point le plus bas de la meule, et l'on reçoit le produit liquide dans des moules en bois, ayant la forme de troncs de pyramides.

L'opération dure de trente à quarante jours, et le rendement est environ les deux tiers du poids de soufre contenu dans le minerai. Le seul avantage de ce procédé est d'éviter le transport du minerai et de ne pas exiger l'emploi d'un combustible particulier.

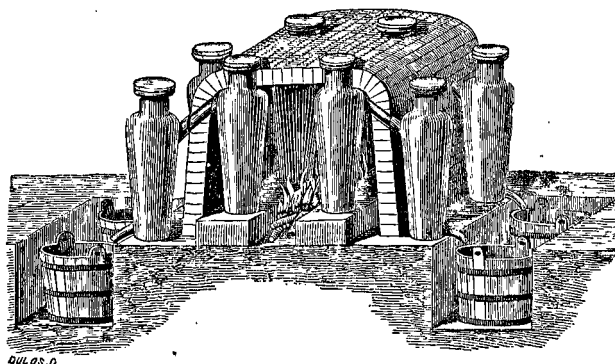
Dans la pratique, l'application de ce procédé est assez délicate, car il n'est pas facile de maintenir constante la température de la meule; si la température s'élève au-dessus de 160° le soufre devient pâteux (246) et ne peut plus alors se rassembler à la partie inférieure. C'est pour remédier à cet inconvénient que, depuis quelques années, on essaye de réaliser la fusion du soufre dans des appareils fermés, où l'on fait arriver de la vapeur d'eau, à la pression de 4 atmosphères; de cette façon la température reste constante et le rendement est augmenté, mais le minerai ne peut plus, dans ce cas, être traité à proximité de la mine.

241. *Distillation*. — Lorsque le minerai de soufre renferme des matières bitumineuses, comme cela a lieu dans les Romagnes, on obtient par le calcarone un produit noirâtre, qui a beaucoup moins de valeur. La distillation permet d'obtenir, avec ces minerais bitumineux, un produit moins impur.

Dans le procédé des *doppioni*, le soufre est chauffé dans de grands pots en terre (*fig. 53*), communiquant à leur partie supérieure avec

d'autres pots semblables, maintenus à la température ambiante. Ces pots sont disposés sur deux rangées, et chauffés par la flamme d'un

Fig. 53.

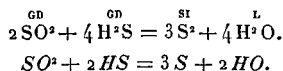


feu de bois, dans un *fourneau de galère*. Le soufre distille assez rapidement, et n'entraîne avec lui qu'une petite quantité de matières terreuses.

242. *Dissolution*. — Le dissolvant est, dans ce cas, le sulfure de carbone; seulement l'emploi de ce liquide exige des appareils assez compliqués et hermétiquement clos, pour éviter l'inflammation des vapeurs de sulfure de carbone, de sorte que ce procédé est peu répandu.

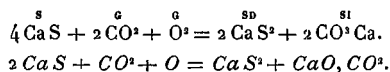
243. *Extraction du soufre des pyrites*. — La pyrite de fer, soumise à la distillation en vases clos, laisse dégager du soufre et fournit un résidu, dont la composition est intermédiaire entre celles qui correspondent aux formules FeS et Fe^7S^8 . Cette extraction du soufre de la pyrite est pratiquée, comme opération préliminaire, dans certaines fabriques de sulfate de fer; le sulfure que l'on obtient comme résidu s'oxyde plus facilement à l'air que la pyrite.

244. *Régénération du soufre des marcs de soude*. — On donne le nom de *marc* ou de *charrée de soude* au résidu peu soluble de la fabrication du carbonate de sodium par le procédé Leblanc; ce résidu renferme, à l'état de sulfure de calcium, la majeure partie du soufre du sulfate de sodium, et, depuis longtemps, on a cherché à en extraire le soufre. Les nombreux procédés, qui ont été proposés dans ce but, reposent, pour la plupart, sur la réaction qu'exerce l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfurique.

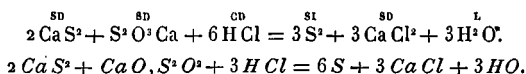


Le procédé le plus simple consiste à oxyder les marcs de soude, en présence de l'anhydride carbonique, de manière à obtenir du bisulfure de calcium

soluble :

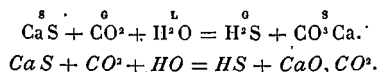


Une partie de ce bisulfure est ensuite transformée en hyposulfite de calcium $\text{S}^2\text{O}^3\text{Ca}$, par l'action d'un courant d'air. Enfin, en ajoutant de l'acide chlorhydrique au mélange, en proportions convenables, de bisulfure et d'hyposulfite, le soufre se précipite sans dégagement d'acide sulfhydrique ni d'anhydride sulfureux.

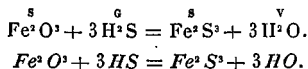


Dans la pratique, ce procédé ne fournit guère que la moitié du poids de soufre indiqué par la théorie, et cela tient, en grande partie, à la formation d'une certaine quantité d'acide pentathionique (304). De plus, le prix de l'acide chlorhydrique s'étant élevé, depuis que l'on fabrique du carbonate de sodium par le procédé à l'ammoniaque, la régénération du soufre par cette méthode est devenue peu avantageuse.

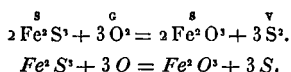
M. Chance est parvenu récemment à extraire le soufre, sans avoir recours à l'acide chlorhydrique. En faisant passer un courant d'anhydride carbonique dans les marcs de soude, tout le soufre se dégage à l'état d'acide sulfhydrique.



L'acide sulfhydrique est dirigé sur de l'oxyde de fer, chauffé au rouge, qu'il transforme en sulfure.



Ce sulfure de fer est ensuite décomposé par une quantité d'air limitée.

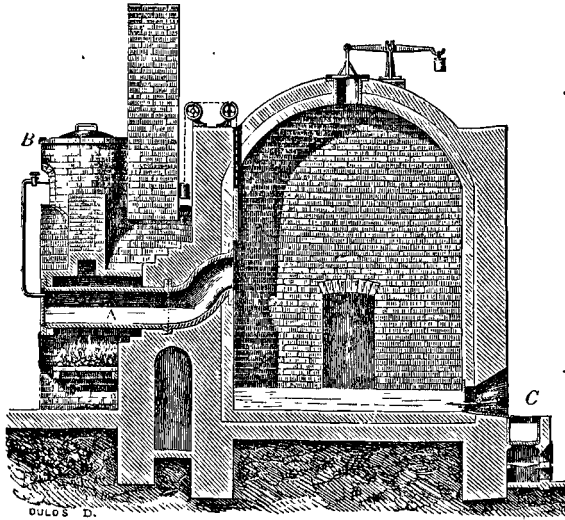


Dans la pratique, ces deux réactions se produisent simultanément; on envoie, sur l'oxyde de fer, chauffé au rouge sombre, le mélange d'acide sulfhydrique et d'air dans les proportions convenables. Une grande partie du soufre se condense, à l'état liquide, dans une première chambre; le reste, entraîné par la vapeur d'eau, est recueilli sous forme de fleur dans une seconde chambre.

245. Raffinage du soufre. — Le soufre, obtenu par les différentes méthodes que nous avons indiquées, n'est pas pur; on le purifie en le distillant. Ce raffinage du soufre se fait à Marseille, pour le soufre consommé en France. Le soufre brut fondu dans une chaudière B (*fig.* 54)

est amené, à l'état liquide, dans un cylindre en fonte A, qui est chauffé à une température supérieure à celle d'ébullition du soufre. Les vapeurs sont condensées dans une grande chambre en maçonnerie munie de soupapes, permettant à l'air intérieur de s'échapper, si la pression venait à augmenter.

Fig. 54.



Ce soufre est vendu dans le commerce sous deux formes : le *soufre en fleurs* et le *soufre en canons*. Pour obtenir le soufre en fleurs, il suffit de conduire l'opération assez lentement pour que la température de la chambre ne dépasse pas 100° ; le soufre se dépose alors sous forme d'une poudre ténue qui se rassemble sur le sol et que l'on enlève à la pelle. Quand on se propose d'obtenir le soufre en canons, on pousse la distillation plus rapidement; les parois de la chambre s'échauffent assez pour que le soufre y prenne l'état liquide. On le fait alors couler dans une petite chaudière C, où un ouvrier le puise à la cuiller et l'introduit dans des moules en bois. Ceux-ci sont formés de deux pièces, serrées l'une contre l'autre à l'aide de vis de pression, et laissant entre elles une série d'intervalles de forme tronconique.

246. Propriétés physiques. — Le soufre est un corps solide, jaune citron, sans odeur ni saveur. Sa densité moyenne est 2.

Il fond vers 114° et donne, à cette température, un liquide jaune clair, ayant la consistance de l'huile. Si l'on chauffe ce liquide, sa

fluidité, au lieu d'augmenter, diminue; à partir de 170° , il s'épaissit et, à 220° , il devient si visqueux que l'on peut retourner le matras qui le contient, sans que rien s'en échappe; en élevant davantage la température, la masse reprend un peu de fluidité et, à 447° , le soufre entre en ébullition. En même temps que la température s'élève, la couleur du soufre se modifie et devient rapidement brun foncé. En se refroidissant, le soufre repasse par les mêmes états de couleur et de fluidité; mais, si l'on a eu le soin de plonger un thermomètre dans la masse, on peut remarquer que la température s'abaisse d'une manière irrégulière; à deux ou trois reprises, le thermomètre reste stationnaire, ce qui indique des changements d'état, accompagnés de dégagement de chaleur.

La vapeur de soufre est rouge foncé. Sa densité, prise vers 500° , est égale à 6,6; elle diminue quand la température s'élève et prend, à 860° , la valeur 2,2 qui reste constante à partir de cette température. La densité 6,6 correspond à une molécule formée de six atomes (74); sous cet état, le soufre correspondrait à l'ozone. Quand la température s'élève, la molécule se dédouble et, à 860° , elle ne contient plus que deux atomes.

Le soufre est insoluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans la benzine et surtout dans le sulfure de carbone.

Enfin le soufre est mauvais conducteur de la chaleur; les craquements que fait entendre un morceau de soufre, plongé dans l'eau chaude, sont dus à cette propriété.

247. Modifications allotropiques du soufre. — Le soufre existe sous plusieurs modifications allotropiques, qui se transforment facilement l'une dans l'autre, et c'est pour cette raison qu'il est difficile de rencontrer deux échantillons de soufre ayant même point de fusion, chacun d'eux étant formé de proportions variables de ces différentes variétés.

248. Soufre octaédrique. — Le soufre cristallisé, que l'on rencontre dans la Nature, se présente sous forme d'octaèdres appartenant au système orthorhombique; ces mêmes cristaux s'obtiennent quand on fait évaporer une solution de soufre dans le sulfure de carbone. La densité de ces cristaux est égale à 2,07; ils fondent vers 113° .

À la température ordinaire, ces cristaux conservent indéfiniment leur transparence; mais, si on les maintient un certain temps à 105° , et mieux, si on les touche à cette température avec un cristal de

soufre prismatique, ils deviennent opaques et friables; en les examinant de près, on reconnaît qu'ils sont formés par la juxtaposition de petits cristaux prismatiques.

249. *Soufre prismatique.* — Le soufre est un corps dimorphe : quand on le fait cristalliser par fusion, on l'obtient sous forme de longues aiguilles prismatiques, appartenant au système du prisme clinorhombique. Sous cette forme le soufre a pour densité 1,97; il fond vers 117°.

Ces aiguilles sont transparentes au moment où elles viennent d'être séparées du liquide qui les baignait; mais, si on les abandonne à elles-mêmes, elles perdent peu à peu leur transparence, deviennent friables et sont alors formées par la juxtaposition d'une série de petits octaèdres. La même transformation se produit très rapidement si l'on touche les aiguilles avec une goutte de sulfure de carbone, ce qui revient à les mettre en contact avec quelques petits cristaux octaédriques.

M. Gernez a montré que, soit par fusion, soit par dissolution, on pouvait obtenir indifféremment du soufre octaédrique ou prismatique, suivant les conditions dans lesquelles on opère. Du soufre, maintenu en surfusion aux environs de 100°, cristallise en octaèdres ou en prismes, suivant que l'on fait cesser la surfusion par l'introduction d'une parcelle de soufre octaédrique ou prismatique. De même une solution sursaturée de soufre dans la benzine donne, à la température ambiante, des octaèdres ou des prismes, suivant la forme du cristal employé pour faire cesser la sursaturation.

Mais il faut bien retenir que, quel que soit le procédé suivi pour obtenir ces deux formes cristallines, il n'existe, pour une pression donnée, qu'une seule température (température de transformation), à laquelle les deux formes puissent coexister indéfiniment (59). Pour toute autre température, l'une des deux *seulement* est stable : à la température ambiante, c'est la forme octaédrique; aux températures voisines de 100°, c'est la forme prismatique.

250. *Soufre mou.* — Si l'on chauffe du soufre à une température supérieure à celle où il présente son maximum de viscosité, c'est-à-dire vers 230°, et qu'on le refroidisse alors brusquement, en le faisant tomber en minces filets dans l'eau froide, on obtient une variété de soufre de couleur brune, présentant une élasticité comparable à celle du caoutchouc. Ce soufre *mou* ou soufre *trempe* ne se conserve pas longtemps sous cet état : au bout de un ou deux jours, il se

transforme en soufre octaédrique, en devenant dur et cassant. La même transformation peut être réalisée instantanément en portant le soufre mou vers 95° : le passage à l'état de soufre prismatique est alors accompagné d'un dégagement de chaleur, facilement appréciable au thermomètre.

251. Soufre amorphe. — Lorsqu'on cherche à dissoudre le soufre mou dans le sulfure de carbone, on obtient toujours un résidu insoluble, qui constitue le soufre *amorphe*. D'une manière générale, toutes les variétés de soufre peuvent donner du soufre amorphe, si elles ont été portées au-dessus de 155° (la température de 170° paraît être la plus favorable), puis refroidies brusquement. Le soufre que l'on obtient par réaction chimique (décomposition des hyposulfites ou des polysulfures par un acide) est très riche en soufre amorphe. Le soufre amorphe, maintenu quelque temps à 100° , se transforme en soufre prismatique soluble dans le sulfure de carbone. Au point de vue chimique, le soufre amorphe se distingue des autres variétés de soufre par une aptitude plus grande à entrer en réaction.

252. Propriétés chimiques. — Le soufre se combine directement avec la plupart des corps simples.

Vers 440° , l'hydrogène, chauffé en vase clos avec du soufre, donne de l'acide sulfhydrique ; mais la combinaison n'est jamais complète, parce que l'acide sulfhydrique est dissociable à cette température.

Le chlore se combine au soufre à la température ordinaire ; on obtient ainsi un liquide rougeâtre, qui paraît être un mélange de plusieurs chlorures de soufre.

Le soufre brûle avec une flamme bleue dans l'oxygène sec, en donnant de l'anhydride sulfureux. Dans cette combustion il se produit aussi de petites quantités d'anhydride sulfurique, dont les vapeurs obscurcissent l'atmosphère du flacon, à la fin de l'expérience ; la proportion d'anhydride sulfurique augmente avec la pression sous laquelle s'effectue la combustion : l'anhydride sulfurique étant formé avec contraction à partir de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène, l'augmentation de pression détermine un déplacement de l'état d'équilibre qui correspond à une diminution de volume (55). Chauffé au contact de l'air, le soufre devient phosphorescent vers 200° .

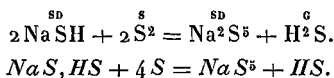
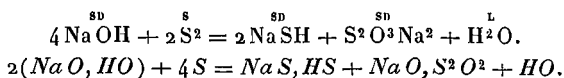
Le carbone réagit au rouge sur la vapeur de soufre et se transforme alors en sulfure de carbone.

Le soufre sec n'agit pas sur les métaux, à la température ordinaire,

mais, à une température élevée, la combinaison se produit et peut être accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière : c'est ce qui a lieu quand on projette de la tournure de cuivre dans un ballon contenant du soufre en ébullition. Si le soufre est humide, la combinaison peut se produire à la température ordinaire : ainsi, si l'on humecte d'eau un mélange de limaille de fer et de fleur de soufre, la masse noircit, par suite de la formation de sulfure, et l'élévation de température, qui en résulte, produit un abondant dégagement de vapeur d'eau (*volcan de Léméri*).

Le soufre réduit un certain nombre de composés oxygénés. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il se transforme en anhydride sulfureux (267); avec l'acide azotique on obtient de l'acide sulfurique.

Les solutions alcalines, chauffées avec du soufre, donnent un mélange d'hyposulfite, de sulfhydrate et de polysulfure.



La fleur de soufre, mélangée avec du chlorate de potassium pulvérisé, donne une poudre brisante, qui détone sous le choc du marteau.

253. **Caractères du soufre.** — La couleur jaune de ce corps solide, sa solubilité dans le sulfure de carbone, et sa transformation en anhydride sulfureux, lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, suffisent à le caractériser complètement.

254. **Usages.** — Le soufre brut est employé à la préparation de l'anhydride sulfureux, dont la majeure partie est transformée en acide sulfurique; il sert aussi à préparer le sulfure de carbone.

Le soufre raffiné est utilisé dans la fabrication de la poudre; on l'incorpore au caoutchouc, dans la proportion de 1 ou 2 centièmes, pour lui communiquer une souplesse indépendante des variations de température (*vulcanisation*). On en consomme de grandes quantités pour le *soufrage* de la vigne; on arrête ainsi le développement d'un champignon parasitaire, l'*oïdium*. En raison de sa grande fluidité au voisinage de son point de fusion, on l'utilise souvent pour prendre des empreintes de médailles.

L'anhydride sulfureux arrêtant la combustion des matières riches en carbone et les rendant ensuite plus difficiles à rallumer, on emploie quelquefois la fleur de soufre pour éteindre les feux de cheminées : il suffit de jeter le soufre sur le foyer et d'empêcher l'air de se renouveler en bouchant l'ouverture avec un drap mouillé.

Enfin, en Médecine, on emploie la fleur de soufre pour le traitement de certaines maladies de la peau; pour cet usage, il est nécessaire de laver la fleur de soufre à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide ne précipite plus par le chlorure de baryum : on élimine ainsi l'acide sulfurique, qui imprègne toujours la fleur de soufre du commerce.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE.

Le soufre forme avec l'hydrogène deux composés, qui correspondent à l'eau et à l'eau oxygénée :

L'acide sulphydrique.....	H^2S	HS .
Le bisulfure d'hydrogène.....	H^2S^2	HS^2 .

ACIDE SULPHYDRIQUE.

$$H^2S = 22^{\text{lit}}, 32.$$

$$HS = 11^{\text{lit}}, 16.$$

Historique. — L'acide sulphydrique ou *hydrogène sulfuré* avait été entrevu par Rouelle, mais c'est Scheele qui en a étudié les principales propriétés.

255. État naturel. — Certaines eaux minérales, dites *sulfureuses*, contiennent de l'acide sulphydrique libre : telles sont celles d'Aix-les-Bains et d'Allevard; d'autres ne contiennent que des sulfures et ne dégagent de l'acide sulphydrique que sous l'influence de l'anhydride carbonique contenu dans l'air; c'est à ce groupe qu'appartiennent les eaux de Cauterets et de Barèges.

L'acide sulphydrique se rencontre parmi les gaz provenant de la décomposition des matières organiques sulfurées, telles que les œufs et les matières fécales.

Les *fumerolles*, qui se dégagent du sol dans certains terrains volcaniques, sont formées de vapeur d'eau et d'acide sulphydrique.

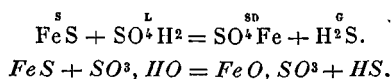
256. Préparation. — L'acide sulphydrique se prépare toujours par la décomposition d'un sulfure au moyen d'un acide. Le sulfure peut être artificiel ou naturel.

Parmi les sulfures artificiels, le protosulfure de fer est celui que l'on emploie le plus souvent, parce qu'il est d'un prix peu élevé et qu'il fournit un dégagement gazeux facile à régler. Les sulfures naturels s'attaquent plus difficilement par les acides, mais, s'ils sont bien cristallisés, ils donnent un gaz pur; le sulfure d'antimoine est celui que l'on préfère, parce que les acides le décomposent facilement.

Quant aux acides, il n'y en a qu'un certain nombre que l'on puisse employer. L'acide azotique doit être éliminé, puisque l'acide sulphydrique le réduit (260). L'acide sulfurique convient pour les sulfures qui s'attaquent à froid par les acides étendus; il devrait être aban-

donné, si le sulfure n'était décomposable qu'à chaud par les acides concentrés, parce qu'alors l'acide sulfhydrique réduirait l'acide sulfurique, avec formation d'anhydride sulfureux et d'un dépôt de soufre. Enfin, l'acide chlorhydrique, étendu ou concentré, peut être utilisé dans tous les cas, puisqu'il ne réagit pas sur l'acide sulfhydrique.

257. *Préparation par le sulfure de fer.* — Le sulfure de fer (1), réduit en petits fragments, est introduit dans un flacon à deux tubulures, où on le décompose au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus. Il se forme du sulfate ou du chlorure de fer, et l'acide sulfhydrique se dégage.



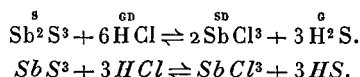
Ce procédé est celui que l'on emploie pour obtenir le gaz dans l'appareil à dégagement continu (82); mais on remplace généralement l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, parce que le chlorure de fer est plus soluble que le sulfate.

Le gaz, que l'on obtient ainsi, n'est pas pur; il renferme toujours de l'hydrogène, qui provient de l'action de l'acide sur le fer libre contenu dans le sulfure employé. Il est facile de reconnaître la présence de ce gaz en absorbant l'acide sulfhydrique par la potasse ou la soude. Cet hydrogène n'a pas d'inconvénient pour la plupart des réactions dans lesquelles on emploie l'acide sulfhydrique, en particulier pour l'analyse des sels; mais, si l'on a besoin d'un gaz ne contenant pas d'hydrogène, il faut employer le sulfure d'antimoine pour le préparer.

258. *Préparation par le sulfure d'antimoine.* — Le sulfure d'antimoine ne laisse dégager l'acide sulfhydrique qu'à chaud et sous l'influence des acides concentrés; d'après ce que nous avons dit (256), c'est donc l'acide chlorhydrique qui devra être employé. Le sulfure est pulvérisé et introduit, avec une certaine quantité

(1) Ce sulfure de fer artificiel est obtenu en projetant dans un creuset chauffé au rouge un mélange de limaille de fer et de fleur de soufre, en proportions convenables pour obtenir un produit répondant à la formule FeS. La masse fondue est coulée sur des plaques de tôle, où elle se solidifie. D'après son mode de préparation, ce sulfure renferme toujours un peu de fer libre, puisque le fer n'est pas fusible à la température à laquelle on a opéré.

d'acide chlorhydrique concentré, dans un ballon communiquant avec un flacon laveur et une éprouvette desséchante; il suffit de chauffer légèrement pour que la décomposition ait lieu.



Le gaz, en se dégageant, entraîne avec lui une petite quantité d'acide chlorhydrique dont il se débarrasse en traversant le flacon laveur, contenant une solution d'acide sulfhydrique ou de sulfure de sodium; il est ensuite desséché à l'aide de chlorure de calcium (¹), et recueilli sur le mercure.

Le sulfure d'antimoine n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique étendu; aussi, dans cette préparation, le dégagement gazeux s'arrête avant que tout l'acide ait été transformé en chlorure d'antimoine. Bien plus, en présence de cet acide étendu, l'acide sulfhydrique peut décomposer le chlorure d'antimoine en donnant, par une réaction inverse, de l'acide chlorhydrique et du sulfure d'antimoine hydraté. Ce sulfure hydraté est rouge orangé, tandis que le sulfure naturel est noir; c'est ce produit qui se dépose sur les parois du ballon à la fin de l'opération.

259. Propriétés physiques. — L'acide sulfhydrique est un gaz incolore, d'une saveur douceâtre et d'une odeur rappelant celle des œufs pourris. Sa densité est égale à 1,191; un litre de ce gaz pèse 1^{er}, 54 à 0° et 76^{cm}.

L'acide sulfhydrique se liquéfie à la température ordinaire, sous une pression d'environ 16^{atm}. Faraday a réalisé cette liquéfaction en introduisant, dans l'une des branches du tube en V, du bisulfure d'hydrogène qui se décompose lentement en soufre et acide sulfhydrique. Le liquide ainsi obtenu bout à — 62°, et se solidifie à — 85°.

L'acide sulfhydrique est légèrement soluble dans l'eau; à 15°, l'eau en dissout environ 3 fois son volume. Cette solution, fréquemment employée dans les laboratoires, se prépare en faisant passer le gaz dans une série de flacons de Woolf, contenant de l'eau récemment bouillie.

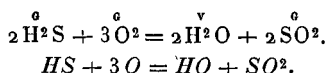
260. Propriétés chimiques. — L'acide sulfhydrique est faci-

(*) On ne peut employer dans ce but ni l'acide sulfurique concentré que l'acide sulfhydrique réduit, ni la potasse qui l'absorbe.

lement dissocié par la chaleur ou par une série d'étincelles électriques.

L'acide sulfhydrique réagit sur un grand nombre de corps simples. Le chlore et le brome décomposent l'acide sulfhydrique gazeux ou en dissolution; ils s'unissent à l'hydrogène et le soufre est mis en liberté. L'iode n'agit que sur la solution; cette dernière réaction est utilisée pour doser le soufre des eaux sulfureuses.

L'oxygène ou l'air parfaitement secs n'ont aucune action sur l'acide sulfhydrique sec, à la température ordinaire; mais, si l'on élève la température du mélange, en le mettant au contact d'un corps enflammé, l'acide sulfhydrique brûle avec une flamme bleue, en donnant de l'eau et de l'anhydride sulfureux.



Si la quantité d'oxygène est insuffisante pour que cette réaction soit complète, l'hydrogène brûle d'abord et il se forme un dépôt de soufre : c'est ce que l'on observe quand on enflamme l'acide sulfhydrique, contenu dans une éprouvette étroite, où l'air ne peut pénétrer facilement.

La combinaison des deux gaz peut être produite de la manière suivante, sans le concours d'un corps enflammé : on introduit dans un flacon plein d'oxygène un charbon imprégné d'acide sulfhydrique; celui-ci s'échauffe, et au bout de peu de temps il se produit une détonation.

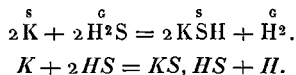
Si l'acide sulfhydrique et l'oxygène sont humides, ils réagissent lentement, à la température ordinaire : il se forme de l'eau et un dépôt de soufre. C'est pour cette raison que l'on doit préparer la solution d'acide sulfhydrique avec de l'eau privée d'air par l'ébullition; elle doit de même être conservée dans des flacons bien bouchés et complètement remplis de liquide.

Si, en même temps que la vapeur d'eau, on fait intervenir un corps poreux, l'oxydation est plus profonde, et il se forme de l'acide sulfurique. Dumas a montré que c'est à cette réaction qu'il faut attribuer la destruction rapide du linge dans les établissements de bains sulfureux.

Tous les métaux, à l'exception de l'or et du platine, réagissent sur l'acide sulfhydrique.

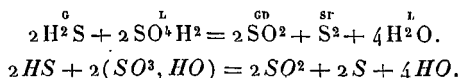
Les métaux alcalins donnent un sulfhydrate par substitution du

métal à la moitié seulement de l'hydrogène de l'acide :

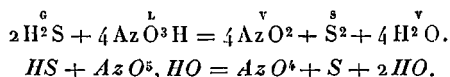


Le zinc, le cuivre, l'étain, décomposent l'acide sulfhydrique, dès la température ordinaire, et donnent des sulfures; l'argent et le mercure ne sont transformés par lui en sulfures qu'à une température voisine de 500°, c'est-à-dire à une température supérieure à celle à laquelle il commence à se dédoubler en ses éléments.

L'acide sulfhydrique réduit un grand nombre de composés oxygénés. A la température ordinaire, et plus rapidement à chaud, il décompose l'acide sulfurique concentré.



Si l'on verse de l'acide azotique fumant dans un flacon rempli d'acide sulfhydrique, le gaz s'enflamme; il se produit du peroxyde d'azote et un dépôt de soufre :



La même réaction a lieu, mais sans inflammation, avec l'acide azotique étendu.

L'acide sulfhydrique, en réagissant sur les bases alcalines, donne, soit un sulfure, soit un sulfhydrate. On obtient ce dernier en faisant passer l'acide sulfhydrique dans la solution alcaline jusqu'à ce qu'il cesse d'être absorbé, et l'on transforme ce sulfhydrate en sulfure, en y ajoutant une quantité d'alcali égale à celle employée pour obtenir le sulfhydrate.

En réagissant sur un grand nombre de sels métalliques, l'acide sulfhydrique donne des précipités de sulfures, dont la couleur varie avec la nature du métal contenu dans le sel, et dont la formation est souvent utilisée, dans l'analyse chimique, pour caractériser certains métaux (1).

Enfin l'acide sulfhydrique est un violent poison, même lorsqu'il

(1) Les sulfures de plomb, de cuivre, d'argent sont noirs; le sulfure de cadmium et le sulfure stannique sont jaunes; le sulfure d'antimoine est orangé; le sulfure de zinc est blanc.

est mélangé à une grande quantité d'air; c'est le mélange de ce gaz et de vapeurs de sulfure d'ammonium qui constitue le *plomb* des vidangeurs. Le meilleur moyen de combattre l'effet de ce gaz délétère consiste à faire respirer, à la personne asphyxiée, du chlore dilué, obtenu en saupoudrant de chlorure de chaux une serviette trempée dans du vinaigre.

261. Composition. — L'analyse de l'acide sulfhydrique a été faite par Gay-Lussac et Thenard en décomposant ce gaz au moyen d'un métal, susceptible de mettre *tout* l'hydrogène en liberté. Ils ont reconnu que le potassium ne pouvait être utilisé, puisqu'il donne un sulfhydrate (260) et ont alors employé l'étain, avec lequel il ne peut se former qu'un sulfure.

En introduisant dans la cloche courbe un volume V d'acide sulfhydrique et un fragment d'étain, puis chauffant jusqu'à décomposition complète, ils reconnurent qu'après refroidissement le volume n'avait pas changé. L'acide sulfhydrique renferme donc son volume d'hydrogène, et, pour avoir le volume x de la vapeur de soufre, il suffit d'écrire l'équation des poids :

$$\begin{aligned} V\delta &= V\delta' + x\delta'', \\ 17V &= V + 32x, \\ x &= \frac{16V}{32} = \frac{V}{2}. \end{aligned}$$

L'acide sulfhydrique est donc formé de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume de vapeur de soufre, unis avec condensation d'un tiers : sa formule sera H^2S .

262. Caractères de l'acide sulfhydrique et des sulfures. — L'acide sulfhydrique est un acide faible, qui fait passer la teinture de tournesol au rouge vineux; il est absorbé par les solutions alcalines, par le bioxyde de plomb, et il noircit un papier imprégné d'acétate de plomb.

Les sulfures, à l'exception de ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux, sont insolubles dans l'eau; les acides en dégagent de l'acide sulfhydrique, reconnaissable à son odeur, et au précipité noir de sulfure de plomb, qu'il forme dans les solutions des sels de plomb.

263. Usages. — L'acide sulfhydrique est utilisé dans les laboratoires pour l'analyse des sels métalliques.

BISULFURE D'HYDROGÈNE.

264. Le bisulfure d'hydrogène s'obtient en versant, dans de l'acide chlorhydrique étendu, une solution de polysulfure de calcium. On opère dans un

entonnoir muni d'un robinet : le bisulfure d'hydrogène se rassemble, à la partie inférieure, sous forme d'un liquide huileux, que l'on sépare facilement.

Ce liquide a une odeur rappelant celle de l'acide sulfhydrique, mais beaucoup plus pénétrante; sa vapeur provoque le larmolement.

La composition de ce liquide n'est pas encore exactement connue, parce qu'il a la propriété de dissoudre du soufre, qui ne peut en être séparé. On lui attribue la formule H^2S^2 en raison de ses propriétés, qui se rapprochent beaucoup de celles de l'eau oxygénée.

À la température ordinaire il se dédouble lentement en soufre et acide sulfhydrique. Il est décomposé par les corps pulvérulents (charbon, or, platine). Les oxydes d'or et d'argent le détruisent avec explosion. Comme pour l'eau oxygénée, la présence des acides lui donne de la stabilité.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE.

Le soufre forme avec l'oxygène trois composés :

L'anhydride sulfureux	SO^2	SO^2 .
L'anhydride sulfurique.....	SO^3	SO^3 .
L'anhydride persulfurique....	S^2O^7	S^2O^7 .

L'anhydride sulfurique, en se combinant à l'eau, donne un acide oxygéné du soufre :

L'acide sulfurique.....	SO^4H^2	SO^3, HO .
-------------------------	-----------	--------------

Enfin, à cet acide vient s'ajouter une série d'acides, qui ne sont connus qu'en dissolution, et dont la composition a été déduite de l'analyse des sels qui leur correspondent. Ce sont :

L'acide sulfureux.....	SO^3H^2	SO^2, HO .
L'acide hyposulfureux.....	$S^2O^3H^2$	S^2O^2, HO .
L'acide hydrosulfureux.....	SO^2H^2	SO, HO .
L'acide persulfurique.....	SO^4H	S^2O^7, HO .
L'acide dithionique.....	$S^2O^6H^2$	S^2O^5, HO .
L'acide trithionique.....	$S^3O^6H^2$	S^3O^5, HO .
L'acide tétrathionique.....	$S^4O^6H^2$	S^4O^5, HO .
L'acide pentathionique.....	$S^5O^6H^2$	S^5O^5, HO .

ANHYDRIDE SULFUREUX.

$$SO^2 = 22^{\text{lit}}, 32.$$

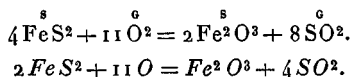
$$SO^2 = 11^{\text{lit}}, 16.$$

Poids moléculaire.....	64	Équivalent.....	32
------------------------	----	-----------------	----

Historique. — L'anhydride sulfureux est connu depuis les temps les plus reculés, mais c'est Priestley qui, le premier, le prépara à l'état de pureté.

265. État naturel. — L'anhydride sulfureux se rencontre, d'une manière constante, dans les gaz qui se dégagent des volcans.

266. **Préparation.** — Le procédé le plus simple pour obtenir l'anhydride sulfureux consiste soit à brûler du soufre à l'air, soit à chauffer des sulfures métalliques à une température élevée dans un courant d'air. Dans cette opération, connue sous le nom de *grillage*, le métal se transforme en oxyde et le soufre en anhydride sulfureux; la pyrite de fer est le sulfure que l'on emploie le plus souvent.

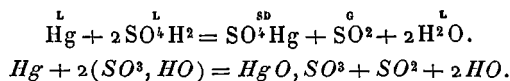


La combustion du soufre ou le grillage des sulfures ne peuvent être utilisés pour préparer l'anhydride sulfureux que si l'azote et l'oxygène, qui l'accompagnent dans ce cas, ne présentent pas d'inconvénients pour les réactions que l'on a en vue. C'est ce qui a lieu, dans l'industrie, quand l'anhydride sulfureux est destiné à être transformé en acide sulfurique, ou bien doit être employé comme agent décolorant ou désinfectant.

L'azote et l'oxygène ne pouvant être séparés de l'anhydride sulfureux, il faut avoir recours à un autre procédé, si l'on a besoin d'un gaz exempt d'oxygène; la méthode que l'on emploie alors consiste à réduire l'acide sulfurique.

267. Pour réduire l'acide sulfurique, on peut employer soit un métal, soit un métalloïde. Parmi les métaux, il faut choisir ceux qui ne décomposent pas l'eau à froid en présence des acides : l'argent, le mercure, le cuivre conviennent bien. Les métaux plus oxydables, tels que le fer et le zinc, donneraient de l'hydrogène qui réduirait l'anhydride sulfureux.

La réduction de l'acide sulfurique concentré s'effectue dans un ballon; elle a lieu à chaud. Il se forme un sulfate et l'anhydride sulfureux se dégage; le gaz est recueilli sur le mercure.

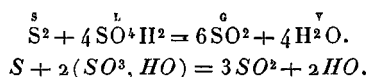


Quand on emploie le mercure, la réaction est régulière et l'on obtient un gaz très pur. Si, comme on le fait souvent, l'on remplace le mercure par de la tournure de cuivre, il faut cesser de chauffer dès que le gaz commence à se dégager; sans cette précaution, il se produit un hournoufflement, qui entraîne la masse dans le tube

abducteur; mais, après quelques instants, on peut chauffer à nouveau, sans avoir à craindre que ce phénomène se reproduise.

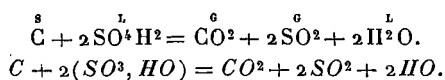
Les métalloïdes que l'on emploie le plus souvent pour réduire l'acide sulfurique sont le soufre et le carbone.

Le soufre est chauffé vers 400° dans une cornue en fonte, et l'on y fait tomber peu à peu de l'acide sulfurique concentré.



Cette réaction est utilisée industriellement, pour la fabrication de l'anhydride sulfureux liquide, employé à la préparation de la glace artificielle (procédé Pictet).

Si l'on emploie le carbone, on obtient de l'anhydride carbonique en même temps que l'anhydride sulfureux.



L'anhydride carbonique ne peut être éliminé en présence de l'anhydride sulfureux, de sorte que cette réaction ne doit être employée que si la présence de l'anhydride carbonique n'a pas d'inconvénient. On l'utilise en particulier pour préparer en grand la solution d'acide sulfureux; la présence de l'anhydride carbonique est ici très avantageuse, car ce gaz, qui est peu soluble dans l'eau et plus dense que l'air, reste à la surface du liquide, qu'il préserve du contact de l'air et, par suite, de l'oxydation (269).

268. Propriétés physiques. — L'anhydride sulfureux est un gaz incolore, d'une odeur suffocante. Sa densité est 2,264; elle est assez forte pour permettre de recueillir ce gaz par déplacement, comme l'on fait pour le chlore; à 0° et 76^{cm}, un litre d'anhydride sulfureux pèse 2^{gr},927.

Monge et Clouet ont liquéfié, pour la première fois, l'anhydride sulfureux en le faisant passer dans un tube refroidi au moyen d'un mélange de glace et de sel marin. Le liquide ainsi obtenu est incolore, il bout à — 8° et se solidifie à — 75°; à la température de 20°, la tension de vapeur de ce liquide est inférieure à 4^{atm}, de sorte qu'on peut le conserver sans danger dans des siphons à eau de Seltz. L'évaporation rapide de ce liquide permet d'obtenir une température de — 60° environ : aussi a-t-il été souvent employé pour liquéfier d'autres gaz.

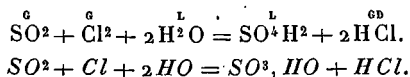
L'anhydride sulfureux est très soluble dans l'eau : à 12°, l'eau en dissout environ 50 fois son volume. Cette solution se prépare au moyen de l'appareil de Woolf.

269. Propriétés chimiques. — L'anhydride sulfureux, étant un produit de combustion, résiste assez bien à l'action de la chaleur; cependant Sainte-Claire Deville a démontré (48) qu'à une température très élevée il se dissocie en soufre et anhydride sulfurique. L'étincelle électrique produit le même effet que la chaleur.

Tyndall a montré que, sous l'influence de la lumière, l'anhydride sulfureux éprouve une décomposition semblable : si l'on dirige un rayon de lumière solaire à travers un long tube rempli d'anhydride sulfureux, on y voit bientôt apparaître un nuage blanc, formé de soufre et d'anhydride sulfurique très divisés.

L'hydrogène réagit à haute température sur l'anhydride sulfureux : en dirigeant un mélange des deux gaz dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, on obtient du soufre et de l'eau. A froid et avec l'hydrogène naissant, on obtient de l'acide sulfhydrique : si l'on introduit dans un appareil à hydrogène en activité quelques gouttes d'acide sulfureux ou d'un sulfite, l'hydrogène entraîne de l'acide sulfhydrique, que l'on peut reconnaître à la coloration noire que produit le gaz sur un papier imbibé d'acétate de plomb.

Sous l'influence de la lumière solaire, le chlore sec se combine à l'anhydride sulfureux pour donner un liquide incolore, fumant à l'air, le chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 (122). Ce composé est détruit par l'eau avec formation d'acides chlorhydrique et sulfurique; aussi, si l'on opère sur des gaz humides, obtient-on immédiatement ces deux acides, sans que l'intervention de la lumière soit alors nécessaire.



L'oxygène et l'anhydride sulfureux *secs* sont sans action l'un sur l'autre à toutes les températures, à moins que l'on ne fasse intervenir la mousse de platine légèrement chauffée; dans ce cas, les deux gaz se combinent pour donner de l'anhydride sulfurique. L'effluve électrique transforme le mélange en anhydride persulfurique.

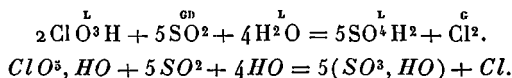
En présence de l'eau, l'oxydation de l'anhydride sulfureux s'effectue rapidement à froid : aussi doit-on préparer la solution d'acide sulfureux avec de l'eau récemment bouillie et faut-il avoir soin de

la conserver à l'abri de l'air, dans des flacons complètement remplis, pour éviter sa transformation en acide sulfurique (1).

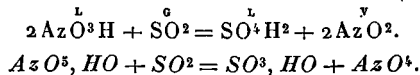
Un certain nombre de métaux décomposent l'anhydride sulfureux à une température plus ou moins élevée, et la réaction est souvent accompagnée d'un phénomène d'incandescence. Ainsi le potassium enflammé continue à brûler dans ce gaz : il se forme du polysulfure et du sulfate de potassium; de même le magnésium brûle dans l'anhydride sulfureux en donnant de la magnésie et un dépôt de soufre.

C'est à l'oxydation facile de l'anhydride sulfureux, en présence de l'eau, qu'il faut attribuer les principales réactions de ce composé : l'acide sulfureux est un corps réducteur.

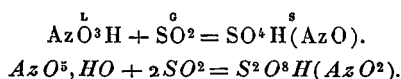
Les acides chlorique et iodique sont réduits par l'acide sulfureux, avec mise en liberté de chlore et d'iode.



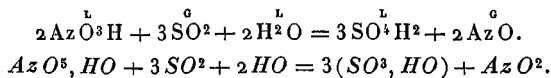
Quand on verse de l'acide azotique concentré dans un flacon rempli d'anhydride sulfureux, on y voit immédiatement apparaître des vapeurs rutilantes.



Si l'acide azotique n'est pas en excès, il se dépose en même temps sur les parois du flacon des cristaux incolores d'acide nitroso-sulfurique $\text{SO}^{\text{L}} \text{H}(\text{AzO})$ (*cristaux des chambres de plomb*).



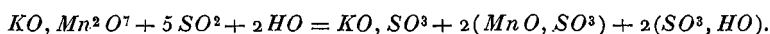
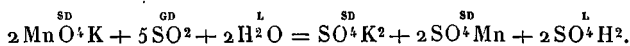
Enfin, en remplaçant l'acide azotique concentré par de l'acide étendu, on obtient de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote.



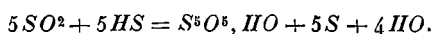
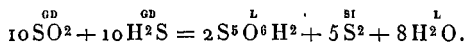
(1) La présence de l'acide sulfurique dans les solutions d'acide sulfureux se reconnaît au moyen du chlorure de baryum, qui donne un précipité blanc de sulfate de baryum; dans les mêmes conditions, l'acide sulfureux *libre* ne précipite pas. Si, au lieu d'une solution d'acide sulfureux, on avait affaire à un sulfite, il faudrait d'abord additionner la liqueur d'acide chlorhydrique pur, car le sulfite de baryum, insoluble dans l'eau, se précipiterait sans que l'on puisse conclure à la présence d'un sulfate.

Cette réaction est très lente, si l'on opère à la température ambiante.

Les sels ferriques sont réduits et transformés en sels ferreux par l'acide sulfureux. Le bichromate de potassium est transformé en un mélange de sulfate de chrome et de sulfate de potassium, et le liquide prend la teinte verte des sels de chrome. Le permanganate de potassium est réduit, dans les mêmes conditions, et passe à l'état de sulfate de manganèse incolore.



À côté de ces réductions produites par l'anhydride sulfureux, nous devons signaler quelques oxydations qui sont, il est vrai, beaucoup moins nombreuses. L'anhydride sulfureux oxyde l'acide sulfhydrique : on obtient de l'eau et du soufre; cette réaction, qui est lente à la température ordinaire avec des gaz secs, se produit rapidement au rouge; à froid, la présence de l'eau l'accélère et il se forme alors une petite quantité d'acide pentathionique.



Les acides phosphoreux et hypophosphoreux sont, de même, transformés en acide phosphorique avec dépôt de soufre.

270. Acide sulfureux. — La solution aqueuse de l'anhydride sulfureux rougit la teinture de tournesol et présente tous les caractères d'un acide. On admet qu'elle renferme l'hydrate $SO^2 H^2$, bien qu'on n'ait pu réussir à l'isoler.

La seule combinaison connue d'anhydride sulfureux et d'eau correspond à la formule $SO^2 + 7H^2O$; c'est elle qui se dépose quand on fait passer, à basse température et jusqu'à saturation, un courant d'anhydride sulfureux dans une solution aqueuse du même composé.

L'acide sulfureux est un acide bibasique qui peut former deux séries de sels : les sulfites *neutres*, dans lesquels tout l'hydrogène de l'acide est remplacé par un métal, et les sulfites *acides*, qui renferment, à côté du métal, la moitié de l'hydrogène contenu dans l'acide.

Acide sulfureux.....	$SO^2 H^2$	$SO^2, HO.$
Sulfite neutre de sodium.....	$SO^2 Na^2$	$NaO, SO^2.$
Sulfite acide de sodium.....	$SO^2 NaH$	$NaO, HO, 2SO^2.$

271. Composition. — Gay-Lussac a déduit la composition de l'anhydride sulfureux de ce fait que, sous l'influence de la chaleur, l'anhydride sulfurique se dédouble en donnant 1^{vol} d'oxygène et 2^{vol} d'anhydride sulfureux. Or l'anhydride sulfurique renferme, pour

1^{vol} de vapeur de soufre, 3^{vol} d'oxygène (277); donc, dans l'anhydride sulfureux, le rapport du volume de la vapeur de soufre à celui de l'oxygène est égal à $\frac{1}{2}$. Le volume x de l'anhydride sulfureux résultant est donné par l'équation des poids :

$$32V + 16 \times 2V = 32x,$$

$$x = \frac{64V}{32} = 2V.$$

Le volume de l'anhydride sulfureux est donc égal à celui de l'oxygène qu'il renferme. Cette conclusion peut être vérifiée par l'expérience suivante, due à Hofmann, et qui est un perfectionnement d'une expérience ancienne, imaginée par Scheele.

Un ballon de verre, rempli d'oxygène, est retourné sur la cuve à mercure; puis, on y introduit un fil de fer, à l'extrémité duquel est fixée une coupelle contenant un morceau de soufre; celui-ci est entouré d'un fil fin en platine relié aux deux pôles d'une pile. En faisant passer le courant, le fil rougit et enflamme le soufre; quand la combustion est terminée et le ballon refroidi, on peut observer que le niveau du mercure n'a pas sensiblement changé dans le col du ballon (1).

272. Caractères de l'anhydride sulfureux et des sulfites. — L'anhydride sulfureux est absorbé par les solutions alcalines. Le bioxyde de plomb l'absorbe rapidement et se transforme en sulfate : la combinaison a lieu avec incandescence, si l'anhydride sulfureux est pur; cette réaction permet de séparer l'anhydride sulfureux de tous les autres gaz absorbables par les alcalis et, en particulier, de l'anhydride carbonique. L'anhydride sulfureux est aussi absorbé par le borax.

Enfin, un papier amidonné et imprégné d'acide iodique bleuit au contact de l'anhydride sulfureux, par suite de la mise en liberté de l'iode.

Les sulfites, à l'exception des sulfites alcalins, sont insolubles dans l'eau; les acides en dégagent de l'anhydride sulfureux. Ils décolorent la solution acide de permanganate de potassium, en se transformant en sulfates. Enfin, si on les introduit dans un appareil fournissant de l'hydrogène *pur*, il se dégage aussitôt, avec ce gaz, de l'acide sulfhydrique, reconnaissable à l'aide de l'acétate de plomb (262).

273. Usages. — La principale application de l'anhydride sulfureux est sa transformation en acide sulfurique.

L'industrie en consomme aussi d'assez grandes quantités pour le blanchi-

(1) Le niveau du mercure est toujours un peu plus élevé dans le ballon après la combustion : cela tient à ce que l'anhydride sulfureux formé est plus compressible que l'oxygène; les volumes seraient les mêmes si les conditions extérieures étaient telles que les deux gaz pussent être considérés comme parfaits.

ment de la soie, de la laine, des plumes et des éponges. Les substances à blanchir sont d'abord lavées à l'eau, puis fixées à des traverses de bois, à l'intérieur d'une chambre, dans laquelle on brûle du soufre; l'anhydride sulfureux se dissout dans l'eau, qui imprègne la substance, et une longue exposition à l'air, suivie d'un lavage à l'eau, fait disparaître la matière colorante et l'excès d'acide.

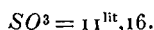
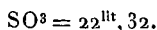
Dans cette opération, l'acide sulfureux ne paraît pas détruire la matière colorante, mais contracter plutôt avec elle une combinaison peu stable, qui est entraînée par le lavage à l'eau. En effet, les violettes et les roses, par exemple, blanchissent lorsqu'on les plonge dans une solution d'acide sulfureux; mais, si on les introduit ensuite dans une solution étendue d'acide sulfurique, elles deviennent rouges; les violettes prennent une coloration verte, si on les trempe dans l'ammoniaque. Ces colorations sont les mêmes que celles que l'on aurait obtenues, en plongeant ces fleurs dans l'acide ou dans l'ammoniaque, sans avoir fait agir préalablement l'acide sulfureux.

L'anhydride sulfureux est un puissant antiseptique; il est employé avec succès pour prévenir la fermentation du vin et des liquides alcooliques en général; il suffit, pour cela, de faire brûler des mèches soufrées dans les tonneaux où ils doivent être conservés. On l'utilise en Médecine pour détruire l'*acarus* de la gale, et pour assainir les salles d'hôpitaux.

Enfin, l'anhydride sulfureux liquéfié est employé, par M. Pictet, pour fabriquer de la glace. Le gaz, préparé par l'action du soufre sur l'acide sulfurique, est d'abord recueilli dans un gazomètre puis liquéfié par compression dans un récipient tubulaire. Celui-ci plonge dans une cuve contenant un liquide incongelable (mélange de glycérine et d'eau ou solution de chlorure de calcium), et dans laquelle on dispose des vases plats renfermant l'eau à congeler. Au moyen d'une pompe aspirante et foulante, on vaporise l'anhydride sulfureux contenu dans le récipient tubulaire et, par suite, on refroidit le liquide qui l'entoure; en même temps, le gaz est envoyé dans un second récipient tubulaire refroidi, où il se condense, puis on le fait passer, à l'état liquide, dans le premier récipient où il est à nouveau vaporisé.

Tout récemment on a utilisé d'une manière avantageuse le froid produit par l'évaporation des gaz liquéfiés pour effectuer des travaux dans des terrains traversés par des couches aquifères. S'il s'agit de forer un puits, par exemple, on enfonce verticalement dans le sol une série de tubes autour du point où l'on doit creuser; dans l'axe de chacun de ces tubes, on en dispose un second et l'on fait circuler, dans chacun de ces systèmes de tubes concentriques, une solution de chlorure de calcium refroidie à -18° au moyen de machines réfrigérantes. Dans ces conditions, l'eau se trouve congelée dans tout l'espace compris entre les différents tubes, et le terrain devient assez dur et compact pour pouvoir être enlevé à la pelle.

ANHYDRIDE SULFURIQUE.

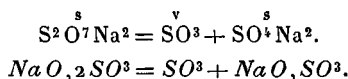


Historique. — L'anhydride sulfurique, déjà connu au siècle dernier, a été étudié par Bussy.

274. Préparation. — L'anhydride sulfurique se prépare facilement au moyen de l'acide sulfurique fumant. Cet acide fumant est une combinaison d'anhydride sulfurique et d'acide sulfurique, qui se dissocie déjà à la température ordinaire, et, comme les produits de dédoublement ont des températures d'ébullition qui diffèrent de près de 300°, la séparation en est facile.

On introduit l'acide fumant cristallisé dans une petite cornue en verre, dont le col s'engage dans un tube en U, entouré d'un mélange réfrigérant; on chauffe au-dessous de 100°, et les vapeurs d'anhydride sulfurique viennent se condenser, à l'état solide, dans le tube en U. Les deux extrémités du tube doivent être immédiatement étirées à la lampe, si l'on veut conserver le produit.

On obtient aussi de l'anhydride sulfurique en chauffant à haute température le pyrosulfate de sodium (sulfate acide déshydraté par la chaleur).



Le résidu de sulfate neutre peut être à nouveau transformé en sulfate acide par l'action de l'acide sulfurique.

Enfin, on prépare facilement le même composé en faisant passer sur de la mousse de platine, légèrement chauffée, un mélange d'anhydride sulfureux et d'oxygène parfaitement desséchés. Cette réaction est aujourd'hui utilisée, dans l'industrie, pour fabriquer de l'anhydride sulfurique, que l'on transforme en acide fumant (290).

275. Propriétés physiques. — L'anhydride sulfurique est un corps solide, qui cristallise sous forme de longues aiguilles soyeuses ressemblant à l'amiante. Il fond à 15° et entre en ébullition à 46°. La densité de vapeur de l'anhydride sulfurique est égale à 2,76.

Avec le temps, et dans des conditions particulières de température, l'anhydride sulfurique subit une modification moléculaire; si l'on maintient l'acide fondu à une température inférieure à 25°, il se transforme peu à peu en une masse solide formée de fines aiguilles, qui ne fondent plus qu'à une température supérieure à 50°; par la fusion, ces cristaux repassent à la première modification, fusible à 15°.

276. Propriétés chimiques. — La vapeur de l'anhydride sulfurique, en passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, se décompose en oxygène et anhydride sulfureux.

L'anhydride sulfurique se combine à l'oxygène, sous l'influence de l'effluve, et donne alors de l'anhydride persulfurique.

L'anhydride sulfurique se combine à l'eau pour former de l'acide sulfurique; la combinaison est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur (SO_3 solide + H_2O liquide dégage 20^{Cal} ,4 pour donner SO_4H_2 liquide). Projeté dans l'eau, il fait entendre un bruit analogue à celui que donnerait un fer rouge. La vapeur d'anhydride sulfurique absorbe l'humidité de l'air et produit ainsi d'épaisses fumées blanches dues à la condensation de l'acide sulfurique; aussi cet anhydride ne peut-il être conservé que dans des vases de verre scellés à la lampe.

Sa combinaison avec certaines bases est aussi accompagnée d'un grand dégagement de chaleur; si l'on fait passer de la vapeur d'anhydride sulfurique sur de la baryte légèrement chauffée, celle-ci se trouve portée à l'incandescence.

277. Composition. — La composition pondérale de l'anhydride sulfurique a été fixée, par Berzélius, de la manière suivante.

Un poids p de plomb a été transformé en azotate, par l'action de l'acide azotique; ce sel, décomposé par la chaleur, a fourni un poids p' d'oxyde de plomb. Cette première expérience donnait le rapport $\frac{p}{p'-p}$ du poids de plomb au poids d'oxygène contenu dans l'oxyde. Il trouva

$$\frac{p}{p'-p} = \frac{103}{8}.$$

Un poids p de plomb fut calciné avec un excès de soufre, de façon à le transformer intégralement en sulfure; après vaporisation de l'excès de soufre, Berzélius obtint un poids p'' de sulfure de plomb. Il trouva ainsi, pour le rapport du poids de plomb au poids de soufre, la valeur

$$\frac{p}{p''-p} = \frac{103}{16}.$$

Berzélius reconnut ensuite qu'en faisant bouillir, avec de l'eau régale, le poids p'' de sulfure de plomb, de manière à le transformer en sulfate de plomb, on obtient un poids P de ce sel, qui est le même que celui auquel on arrive en transformant en azotate le poids p de plomb, contenu dans le sulfure, et précipitant ce sel au moyen de l'acide sulfurique. Il en conclut que, dans le sulfate de plomb, le rapport du poids du plomb au poids du soufre est le

même que dans le sulfure, et que $P - p''$ représente le poids d'oxygène fixé dans la transformation du sulfure en sulfate. Si, d'autre part, on remarque que le sulfate de plomb peut être considéré comme résultant de la combinaison de l'oxyde de plomb avec l'anhydride sulfurique, un raisonnement très simple permet de déduire de ces expériences la composition de l'anhydride sulfurique; en effet, le poids p'' de sulfure renferme un poids p de plomb, lequel exige $p' - p$ d'oxygène pour se convertir en oxyde; par suite, le poids $p'' - p$ de soufre du sulfure s'est combiné à un poids $P - p'' - (p' - p)$ d'oxygène, pour donner l'anhydride sulfurique. Berzélius a ainsi trouvé, pour le rapport du poids de soufre au poids d'oxygène dans ce composé, la valeur

$$\frac{p'' - p}{P - p'' - p' + p} = \frac{16}{24}.$$

Or $S = 32$, $O = 16$; donc la formule de l'anhydride sulfurique sera SO^2 .

Quant à la composition en volumes, elle s'en déduit immédiatement au moyen des densités : le volume occupé par un poids 24 d'oxygène est le triple du volume V correspondant à 16 de vapeur de soufre, et l'équation des poids donnera le volume x de la vapeur d'anhydride sulfurique.

$$32V + 16 \times 3V = 40x,$$

$$x = \frac{80V}{40} = 2V.$$

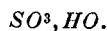
Par suite, 3^{vol} d'oxygène unis à 1^{vol} de vapeur de soufre donnent 2^{vol} de vapeur d'anhydride sulfurique.

278. Usages. — L'anhydride sulfurique est employé pour la préparation de certaines matières colorantes artificielles.

ACIDE SULFURIQUE.



Poids moléculaire..... 98



Équivalent..... 49

Historique. — L'acide sulfurique est connu depuis le VIII^e siècle; les alchimistes le préparaient à cette époque par la distillation sèche de l'alun ou du sulfate de fer (*vitriol vert*), et le produit obtenu était désigné sous le nom d'*huile de vitriol*.

279. **État naturel.** — L'acide sulfurique libre ne se rencontre qu'en petite quantité dans la Nature. On ne le trouve guère que dans les eaux de certains

fleuves, tels que le Rio Vinagre, qui prennent leur source dans des régions volcaniques, et aussi dans les eaux de pluie des grandes villes industrielles; il résulte alors de l'oxydation, à l'air humide, de l'anhydride sulfureux, provenant de la combustion des houilles pyriteuses. Les sulfates sont, au contraire, assez abondants et, parmi eux, le plus répandu est le sulfate de calcium.

280. Acides du commerce. — L'industrie fabrique de l'acide sulfurique à deux états de concentration différents : l'acide *ordinaire* ou *anglais*, dont la densité varie de 1,56 à 1,84, puis l'acide *fumant* ou *de Nordhausen*, dont la densité est voisine de 1,90, et qui est constitué par un mélange d'acide ordinaire avec l'*hydrate disulfurique*.

Les méthodes employées pour obtenir ces deux produits sont entièrement distinctes : nous nous en occuperons successivement.

281. Principe de la préparation de l'acide ordinaire. — La préparation de ce composé est basée sur l'oxydation qu'éprouve l'anhydride sulfureux lorsqu'on le met en présence de l'air humide; mais, dans les conditions ordinaires, cette réaction est trop lente pour que l'on puisse songer à l'utiliser sans faire intervenir des composés intermédiaires, qui fixent l'oxygène de l'air et le cèdent ensuite à l'acide sulfureux. Ces agents d'oxydation intermédiaires sont les oxydes supérieurs de l'azote : ils cèdent une partie de leur oxygène à l'acide sulfureux et sont ainsi ramenés à l'état d'oxydes inférieurs, qui s'emparent de l'oxygène de l'air pour l'abandonner de nouveau à l'acide sulfureux. C'est donc, en définitive, l'oxygène de l'air qui, indirectement, transforme le soufre en acide sulfurique. Mais si, théoriquement, on est conduit à admettre qu'une quantité limitée de produits nitreux peut servir indéfiniment à l'oxydation de l'acide sulfureux, la pratique montre qu'il n'en est pas ainsi : d'abord, dans la réduction des produits nitreux, il se forme un peu de protoxyde d'azote qui ne se réoxyde plus, puis de petites quantités de composés nitreux échappent au condenseur de Gay-Lussac. Le rôle prépondérant de l'air dans la formation de l'acide sulfurique n'en reste pas moins bien établi si l'on remarque que la quantité d'acide azotique, que l'on introduit d'une manière continue dans la fabrication, n'est guère que la trentième partie de celle qui serait nécessaire pour oxyder l'acide sulfureux sans le concours de l'air.

282. Fabrication de l'acide. — La fabrication de l'acide sulfurique comprend deux phases distinctes :

- 1° La production du gaz sulfureux ;
- 2° L'oxydation de l'acide sulfureux.

283. Production du gaz sulfureux. — La matière première est le plus souvent le soufre ou la pyrite de fer (1). Le soufre donne de l'acide sulfurique plus pur que la pyrite ; l'acide obtenu au moyen de cette dernière est presque toujours arsénical. Cependant la production de l'anhydride sulfureux revenant plus cher avec le soufre qu'avec la pyrite, c'est cette dernière que l'on utilise le plus souvent pour préparer le gaz sulfureux, et il n'y a qu'un petit nombre d'usines où l'on prépare l'acide sulfurique *au soufre*, destiné aux usages pharmaceutiques.

Le grillage de la pyrite s'effectue dans des fours, dont la disposition varie avec les différentes usines. Le four Olivier et Perret (*fig.* 55) permet de brûler simultanément la pyrite en morceaux et la pyrite pulvérulente (2). A la partie inférieure se trouve une grille, formée par une série de barreaux *a*, sur laquelle on brûle la pyrite en morceaux ; le chargement s'effectue par le gueulard A. Les résidus du grillage s'accumulent dans le cendrier D, d'où on les extrait par la porte *d*, située au-dessous du plancher mobile F. C'est également par cette porte que pénètre l'air nécessaire à la combustion. A la partie supérieure se trouvent quatre dalles réfractaires, *b*, *b*₁, *b*₂, *b*₃, sur lesquelles on grille la pyrite pulvérulente ; celle-ci est chargée par la porte *c* sur la dalle supérieure *b*, et, toutes les six heures, on fait descendre les charges d'un étage au moyen de ringards, que l'on introduit par les portes *c*, *c*₁, *c*₂, *c*₃. De cette façon, au fur et à mesure que la pyrite s'épuise, elle rencontre une atmosphère plus chaude et plus riche en oxygène ; elle se trouve alors dans d'excellentes conditions pour céder tout son soufre : aussi les résidus de

(1) On utilise aussi le gaz sulfureux provenant du grillage des pyrites cuivreuses et de la blende, opération que nécessite l'extraction du cuivre et du zinc de ces minerais.

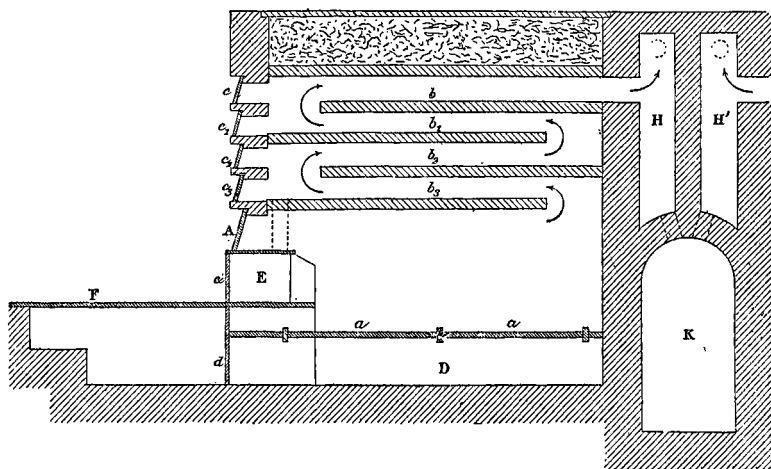
Dans certaines usines, on prépare également l'anhydride sulfureux par la combustion de l'acide sulhydrique, provenant de la décomposition des marcs de soude (244) par l'anhydride carbonique.

(2) Le four que nous décrivons ici est ce que l'on appelle un four *mixte* ; on y brûle à la fois les *menus* (pyrite pulvérulente produite par l'exploitation) ainsi que les *roches* sans qu'il soit besoin de broyer ces dernières.

Dans certains cas, il est avantageux d'employer des fours, où l'on brûle exclusivement soit le sulfure en morceaux (*fours à roches*), soit le sulfure pulvérulent (*fours à fin*).

combustion sont si pauvres en soufre qu'ils constituent aujourd'hui un excellent minerai de fer.

Fig. 55.



Les gaz, après avoir circulé entre les différentes dalles comme l'indiquent les flèches, se rendent dans un canal H, qui communique de place en place avec un carneau K, où les matières pulvérulentes, entraînées par le courant gazeux, viennent se déposer. C'est par ce canal que le gaz sulfureux se rend à l'appareil, où doit s'effectuer son oxydation.

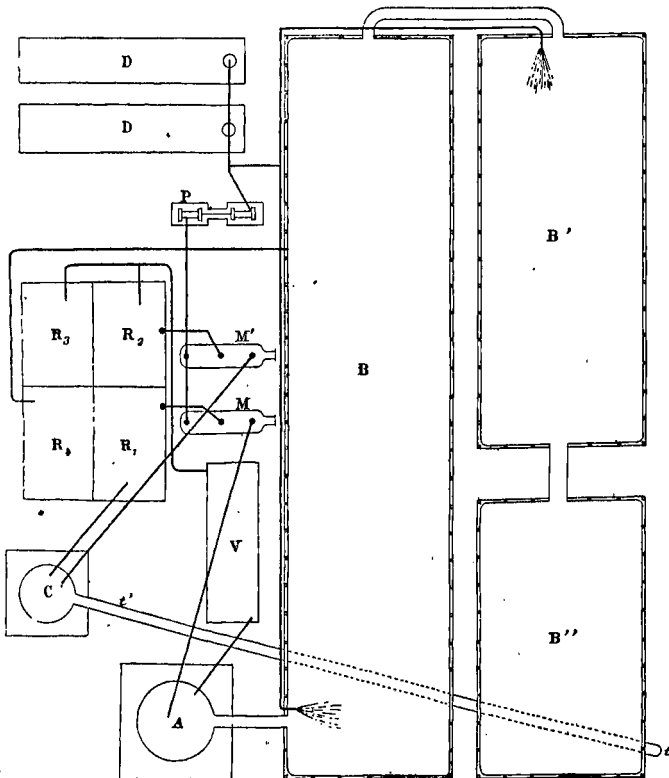
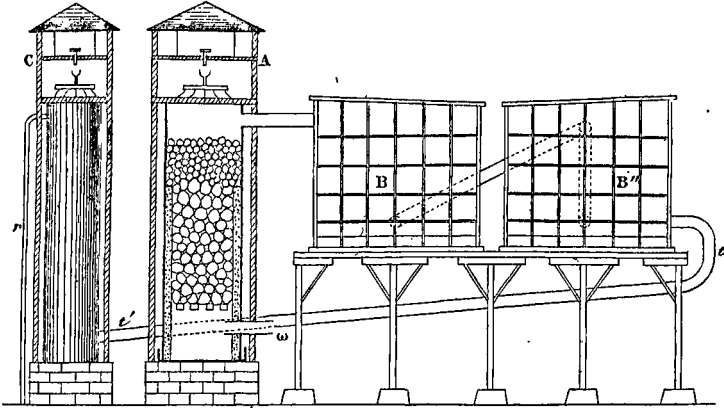
284. Oxydation de l'acide sulfureux. — Cette oxydation s'effectue dans un appareil (*fig. 56*) qui se compose de trois parties principales : la *tour de Glover* A, les *chambres de plomb* B, B', B'', et la *tour de Gay-Lussac* C.

La tour de Glover, ou *dénitrificateur*, est formée d'une enveloppe extérieure en plomb, garnie intérieurement de briques siliceuses inattaquables par les acides; elle est remplie de gros fragments de silex, qui occupent la partie inférieure, puis de morceaux de coke plus petits, qui sont disposés au-dessus. Les parois de la tour plongent dans une cuvette en plomb d'une forte épaisseur; l'acide qui remplit cette cuvette constitue une fermeture hydraulique.

Cette tour repose sur un massif en maçonnerie et est soutenue au moyen d'une charpente en chêne, à la partie supérieure de laquelle est disposé un réservoir; celui-ci est destiné à recevoir l'acide sulfurique nitreux provenant de la tour de Gay-Lussac, ainsi que l'acide sulfurique des chambres qui doit être concentré dans le Glover.

Ces acides sont distribués uniformément, à la partie supérieure de la tour, au moyen d'un tourniquet hydraulique.

Fig. 56.



Les chambres de plomb sont au nombre de trois ou quatre, ayant

une capacité totale de 4000^{mc} à 5000^{mc} (1). Chacune d'elles est formée par un parallélépipède ayant une section très voisine d'un carré; leur longueur ou bien est la même, ou bien décroît de la première à la dernière.

Le plomb a été choisi pour la construction de ces chambres, car, de tous les métaux usuels, il est le seul qui ne soit pas trop attaqué par l'acide sulfurique (2) et les produits qui concourent à sa formation. Les feuilles de plomb ne doivent pas être réunies les unes aux autres au moyen de la soudure ordinaire (alliage de plomb et d'étain), parce que l'étain facilite l'attaque du plomb par l'acide sulfurique; il faut avoir recours à une soudure *autogène*, obtenue en faisant fondre du plomb entre les bords rapprochés des deux feuilles que l'on veut réunir.

En général, le plancher des chambres n'est pas soudé aux quatre faces verticales; il forme une cuvette où plongent ces parois; l'acide constitue alors un joint hydraulique. Cette cuvette repose sur un plancher en bois supporté par des poteaux; quant aux cinq autres faces de la chambre, elles sont soutenues au-dessus de la cuvette par une charpente en bois.

Les chambres communiquent entre elles, avec la tour de Glover et avec celle de Gay-Lussac, par l'intermédiaire de tuyaux en plomb, disposés de telle sorte que les gaz pénètrent dans les chambres à la partie supérieure et en sortent à la partie inférieure. De plus, dans les deux premières chambres, sont disposés, en différents points et particulièrement à côté du tuyau d'arrivée des gaz, des orifices pour l'admission de la vapeur fournie par les générateurs D, D.

La tour de Gay-Lussac se compose, comme celle de Glover, d'une enveloppe extérieure en plomb; mais ce métal n'a pas besoin d'être protégé par une garniture intérieure de briques siliceuses, parce que la température des gaz qui la traversent est relativement peu élevée; elle est généralement remplie de coke sur toute sa hauteur. Le réservoir, qui est situé à sa partie supérieure, contient de l'acide sulfurique à 60° ou 62° B. provenant du Glover.

(1) De la capacité des appareils dépend le rendement en acide sulfurique. Dans les usines bien conduites, on obtient aujourd'hui 4^{ks} d'acide par mètre cube et par vingt-quatre heures.

(2) En réalité, ce n'est pas du plomb *pur* que l'on emploie pour la construction des chambres et des autres appareils utilisés à la fabrication de l'acide sulfurique, mais du plomb allié à une petite quantité d'antimoine; la présence de ce dernier rend le plomb beaucoup moins attaquant par l'acide sulfurique.

Voyons maintenant quel est le rôle de chacun de ces appareils : tour de Glover, chambres de plomb, tour de Gay-Lussac.

Les gaz, qui sortent du four à pyrite, sont constitués par un mélange d'anhydride sulfureux et d'une quantité d'air supérieure à celle qui est nécessaire pour son oxydation ; ils sont à une température d'environ 300°, lorsqu'ils pénètrent dans le Glover par l'orifice ω . En sens inverse de ce courant gazeux ascendant, on fait couler dans la tour l'acide sulfurique nitreux provenant du Gay-Lussac ; cet acide est dilué par l'acide produit dans les chambres et additionné de l'acide azotique, destiné à remplacer les produits nitreux perdus dans la fabrication. Dans ces conditions, on obtient au moyen du Glover les résultats suivants :

1° L'acide sulfurique qui s'écoule à la partie inférieure ne renferme plus traces de produits nitreux ; ceux-ci sont vaporisés et entraînés par les gaz chauds sortant du four à pyrite.

2° Cet acide a perdu une partie de son eau, qui a été entraînée à l'état de vapeur par le courant gazeux ; il s'est concentré et marque 60° à 62° B.

3° La température des gaz, qui traversent la tour, s'abaisse jusqu'à 60° ou 80°, si bien que, dans les parties supérieures, le mélange gazeux est déjà dans des conditions favorables à la production de l'acide sulfurique ; le Glover fournit ainsi une quantité d'acide au moins égale à la dixième partie de celle qui se forme dans les chambres.

A sa sortie du Glover, le mélange gazeux, formé d'anhydride sulfureux, de composés nitreux, d'air et de vapeur d'eau, pénètre dans la première chambre, où il donne lieu aux réactions que nous avons indiquées ; ces réactions se continuent dans la deuxième. Quant à la troisième chambre, elle sert principalement à refroidir et à sécher les gaz avant de les envoyer au Gay-Lussac : c'est pour cette raison qu'elle n'est pas munie de tuyaux de vapeur.

Les cuvettes des trois chambres communiquent entre elles ; l'acide est généralement puisé dans celle de tête : il marque de 53° à 55° B.

Les gaz, qui s'échappent de la troisième chambre, renferment encore des produits nitreux que le fabricant a le plus grand intérêt à ne pas laisser perdre dans l'atmosphère. Le condenseur, imaginé par Gay-Lussac, a pour but de recueillir ces produits, en les faisant dissoudre dans de l'acide sulfurique à 62° B. Les gaz sont amenés par le tube *tt'* à la partie inférieure du Gay-Lussac, cèdent leurs

produits nitreux à l'acide sulfurique, qui coule sur le coke de remplissage, et s'échappent par le tuyau *r*, qui va s'engager dans la cheminée de l'usine, de manière à déterminer un tirage suffisant dans tout l'appareil.

De la cuvette du Gay-Lussac part un tube, qui amène l'acide sulfurique nitreux dans un premier réservoir à acide R_1 ; un tuyau à robinet permet de faire passer ce liquide dans un monte-acide *M*, actionné par l'air comprimé à l'aide d'une pompe *P*. Ce monte-acide amène l'acide nitreux au réservoir, disposé au-dessus du Glover *A*. L'acide, qui a traversé la tour de Glover, est à une température de 120° environ, quand il arrive dans la cuvette; on le refroidit en l'envoyant dans une caisse en plomb *V* dans laquelle est disposé un serpentín, traversé d'une manière continue par un courant d'eau froide. Après refroidissement, cet acide est envoyé dans les deux réservoirs R_2 et R_3 ; le réservoir R_2 , par l'intermédiaire du monte-acide *M'*, alimente le réservoir du Gay-Lussac *C*, et, du réservoir R_3 , on retire un acide, que l'on utilise tel quel, ou que l'on soumet à une concentration avant de le livrer au commerce. Enfin la cuvette de la première chambre est reliée au réservoir R_4 ; l'acide qu'on y recueille est ensuite concentré, soit directement, soit par l'intermédiaire du Glover. Dans ce dernier cas, l'acide est mélangé au liquide de R_1 et fournit ainsi un acide nitreux dilué, plus facile à dénitrifier.

285. Concentration de l'acide. — L'acide tel qu'il sort des chambres marque, comme nous l'avons dit, environ $53^\circ B.$ et renferme alors 67 pour 100 d'acide normal SO^4H^2 ; à cet état il n'est guère employé que pour la fabrication des engrais artificiels. La plupart des applications de cet acide exigent un produit plus concentré, qui peut être obtenu soit au moyen du Glover, soit par une opération spéciale. L'acide que l'on recueille dans la cuvette du Glover marque 60° à $62^\circ B.$; il est le plus souvent utilisé dans l'usine même pour la préparation du sulfate de sodium; cet acide est assez impur et l'on ne pousse pas plus loin sa concentration.

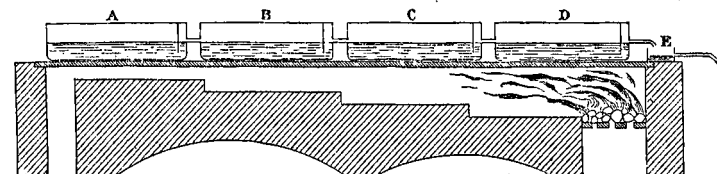
Pour préparer l'acide, que l'on vend dans le commerce sous le nom d'*acide ordinaire*, qui marque $66^\circ B.$ et renferme de 96 à 98 pour 100 d'acide normal, on concentre directement l'acide des chambres par une opération qui comprend deux phases :

1° Concentration dans un appareil en plomb jusqu'à $60^\circ B.$, ce qui correspond à une teneur de 78 pour 100 en acide normal;

2° Concentration finale dans un appareil en platine.

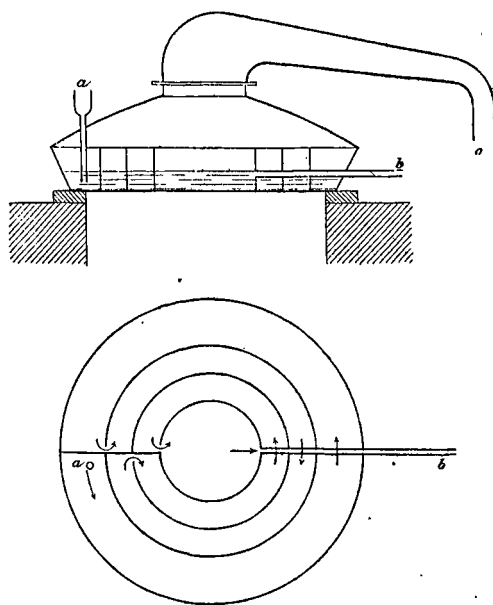
Les appareils en plomb se composent de quatre chaudières rectangulaires de faible hauteur (*fig. 57*), disposées à la suite les unes des autres sur des dalles de fonte, chauffées par un foyer spécial.

Fig. 57.



L'acide des chambres arrive dans la chaudière A avec une vitesse réglée de telle sorte que, quand il s'écoule dans le récipient E, après avoir traversé les quatre chaudières, il soit concentré à 60° B.; chaque chaudière est munie d'un trop-plein devant lequel est disposée une

Fig. 58.



lame de plomb, qui s'arrête à quelques centimètres du fond, de façon que ce soit toujours l'acide le plus concentré qui passe d'une chaudière dans la suivante.

Du récipient E, l'acide chaud passe directement dans la corne de platine, où doit s'effectuer la concentration finale. C'est encore

un appareil à circulation continue, dans lequel l'élimination de l'eau se produit d'une manière méthodique : l'acide, au fur et à mesure qu'il se concentre, gagne les parties où la température est de plus en plus élevée. La cornue (*fig.* 58) est divisée en quatre compartiments concentriques : le liquide arrive en *a*, circule dans le sens indiqué par les flèches et s'échappe en *b* au degré de concentration voulue. Dans cette évaporation finale, l'eau entraîne toujours un peu d'acide, de sorte qu'en *c* on recueille un acide étendu, qui sera soumis à une concentration ultérieure (1).

286. Impuretés et purification de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique, produit comme nous venons de l'indiquer, renferme toujours un certain nombre d'impuretés. Les principales sont : des produits nitreux, du sulfate de plomb, de l'acide arsénieux ou arsénique et, souvent, de l'acide sélénieux.

On reconnaît la présence des produits nitreux en introduisant dans l'acide un cristal de sulfate ferreux qui s'y colore soit en rose, soit en brun (387).

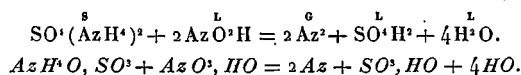
Le sulfate de plomb, assez soluble dans l'acide sulfurique, est peu soluble dans l'eau froide, de sorte que, en versant l'acide dans l'eau, le sulfate se déposera au bout d'un certain temps; en tout cas, le liquide noircira par l'addition d'acide sulfhydrique.

Les acides arsénieux ou arsénique peuvent être mis en évidence au moyen de l'appareil de Marsh (454).

Enfin l'acide qui renferme de l'acide sélénieux laisse déposer des flocons rouges de sélénium lorsqu'on y fait passer, jusqu'à saturation, un courant d'anhydride sulfureux.

La purification de l'acide doit toujours précéder sa concentration; elle s'effectue sur un acide à 45° B. environ, de manière à éviter la décomposition de l'acide sulfhydrique que l'on va employer.

On commence par éliminer les produits nitreux en introduisant dans l'acide une petite quantité de sulfate d'ammonium et maintenant le mélange à une douce chaleur : il se forme de l'azote et de l'eau.



On ajoute alors du sulfure de baryum au liquide maintenu vers 80° : celui-ci donne du sulfate de baryum et de l'acide sulfhydrique, qui précipite l'arsenic, le plomb et le sélénium; on laisse déposer, on décante et l'on concentre, comme nous l'avons indiqué.

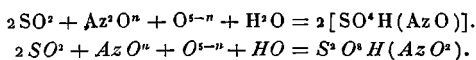
Cependant, si l'on veut être sûr que l'acide ne renferme pas de matières solides en dissolution, il est préférable de le distiller. Cette distillation n'est pas sans danger, parce que l'ébullition de l'acide sulfurique est accompagnée de violents soubresauts, qui peuvent amener la rupture de la cornue; on les

(1) Les appareils en platine ne peuvent pas servir indéfiniment; ils sont lentement attaqués par l'acide sulfurique chaud et concentré.

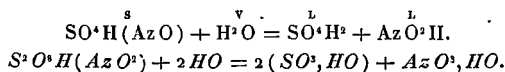
évite en ne chauffant le liquide que par sa surface, à l'aide d'une grille annulaire, et en plaçant dans la cornue des fils de platine qui, par l'air qu'ils entraînent, facilitent la formation des bulles de vapeur.

287. **Théorie de la fabrication de l'acide sulfurique.** — Nous avons dit que les composés nitreux servaient d'intermédiaires dans l'oxydation de l'acide sulfureux, mais quel est, parmi eux, le principal agent de cette oxydation? Quel est le produit de réduction de ce dernier? Telles sont les deux questions qui, depuis le commencement de ce siècle, étaient vivement discutées et auxquelles les expériences de M. Lunge et surtout de M. Sorel semblent avoir donné une solution satisfaisante.

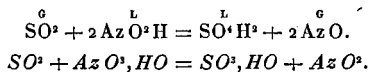
Les expériences de M. Lunge ont montré que, quand on met en présence de l'anhydride sulfureux, de l'oxygène, de l'eau et un composé oxygéné de l'azote (à l'exception du protoxyde), il se forme de l'acide nitrososulfurique.



M. Lunge admet alors, comme l'avaient déjà fait Clément et Desormes, que ce composé, aussitôt formé, est décomposé par l'excès de vapeur d'eau en fournissant de l'acide sulfurique et de l'acide azoteux.



Quant à cet acide azoteux, ou bien il concourt de nouveau à la formation de l'acide nitrososulfurique, ou bien il oxyde directement une certaine quantité d'acide sulfureux en se transformant en bioxyde d'azote.



M. Sorel, en cherchant à expliquer certaines anomalies que l'on observe dans la fabrication de l'acide sulfurique, a reconnu que, si l'acide sulfureux peut être oxydé directement par l'acide azoteux, l'acide nitrososulfurique joue, dans la fabrication, un rôle prépondérant qui résulte de son inégale stabilité aux différents points de l'appareil. Cet acide nitrososulfurique n'est stable qu'en présence d'un excès d'acide sulfurique d'une concentration supérieure à une valeur déterminée, variable avec la température et croissant en même temps que cette dernière. De plus, quand on met en présence de l'acide sulfurique, de l'anhydride sulfureux, des produits nitreux, de l'oxygène et de la vapeur d'eau, il s'établit entre l'acide azoteux et l'acide nitrososulfurique un équilibre qui s'oppose à ce que la formation de ce dernier acide ou sa décomposition ne soient totales. Dès lors, si, dans un tel mélange en équilibre, on vient à introduire de l'acide azoteux, ou, ce qui revient au même, si l'on réoxyde du bioxyde d'azote, il se formera une nouvelle quantité d'acide nitrososulfurique; si, au contraire, de l'acide azoteux se trouve éliminé par suite d'une oxydation directe de l'acide sulfureux, une partie de l'acide nitrososulfurique existant devra se dédoubler de façon à rétablir un nouvel équilibre.

Ainsi, les causes qui favorisent la formation de l'acide nitrososulfurique sont : l'abaissement de température, la concentration de l'acide sulfurique et l'augmentation du taux d'acide azoteux contenu dans le mélange; les causes opposées amènent son dédoublement et, par suite, la formation de l'acide sulfurique.

Les recherches de M. Sorel ont démontré, d'une manière indiscutable, que la formation de l'acide sulfurique est due non pas à une série de réactions limitées, mais à une suite de transformations se produisant dans un système en équilibre chimique. On se rend ainsi compte de l'influence considérable des conditions extérieures, notamment de la disposition des chambres et de leurs dimensions (1).

288. Préparation de l'acide fumant (2). — Cette fabrication s'effectue aujourd'hui par deux procédés qui reposent : l'un, sur la décomposition du sulfate de fer sous l'influence de la chaleur, l'autre, sur la formation synthétique de l'anhydride sulfurique, au moyen de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène.

289. Préparation au moyen de la pyrite. — Les schistes pyriteux (mélanges d'argile et de pyrite blanche) sont abandonnés pendant deux ou trois ans à l'action de l'air et de l'humidité sur un sol imperméable; dans ces conditions, la pyrite s'oxyde et se transforme en un mélange de sulfates ferreux et ferrique. On traite la masse par l'eau, et l'on évapore le liquide, pour faire cristalliser une partie du sulfate ferreux, qui sera livré au commerce. L'eau mère est ensuite évaporée à consistance sirupeuse, puis versée sur le sol où, par refroidissement, elle donne une masse jaune verdâtre (*Pierre de vitriol*), formée principalement d'un mélange de sulfates ferreux et ferrique.

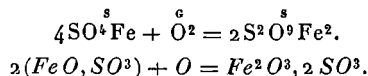
Ce résidu est grillé à température aussi basse que possible, de

(1) Le système gazeux qui traverse les chambres peut, assez exactement, se comparer aux mélanges gazeux qui constituent certaines flammes. Dans ces flammes, celle du mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, par exemple (525), les éléments restent séparés dans les parties centrales et se combinent graduellement dans les parties extérieures, sous l'influence refroidissante de l'air atmosphérique.

(2) A côté de ce produit nous devons signaler la préparation industrielle de l'acide normal SO_3H_2 , qui peut le remplacer dans un certain nombre de cas.

La méthode consiste à congeler partiellement l'acide à 66°B , et à séparer les cristaux du liquide qui les baigne. On introduit l'acide dans des vases en tôle émaillée, de forme aplatie, que l'on plonge dans une solution de chlorure de calcium, refroidie à -25° au moyen d'un appareil Carré. La masse cristalline est ensuite essorée dans une turbine en ébonite, et les eaux mères sont envoyées aux appareils en platine pour y subir une nouvelle concentration. Les cristaux sont fondus à une douce chaleur et mis dans des touries en verre bouchées à l'émeri.

façon à éliminer l'eau de cristallisation des sulfates et à transformer le sulfate ferreux en sulfate ferrique basique.



La masse concassée est alors introduite dans une série de petites cornues en terre chauffées, au nombre de 300 environ, par un même foyer. On élève lentement la température, et, lorsque l'anhydride sulfurique commence à se dégager, on adapte à chaque cornue un récipient en terre, contenant un peu d'eau ou d'acide sulfurique, qui facilitent la condensation des vapeurs, puis on porte la température jusqu'au rouge blanc. Le sulfate ferrique se dédouble en anhydride sulfurique (1) et sesquioxyde de fer; cet oxyde, qui reste dans les cornues, est désigné sous le nom de *colcothar* ou de *rouge d'Angleterre* et est utilisé pour le polissage des glaces.

La préparation de l'acide fumant au moyen de la pyrite qui, pendant longtemps, a été localisée à Nordhausen en Saxe, s'effectue surtout aujourd'hui en Bohême.

290. *Préparation synthétique.* — M. Winkler a eu l'idée d'appliquer, à la préparation industrielle de l'acide fumant, la formation de l'anhydride sulfurique par l'action de l'oxygène sur l'anhydride sulfureux, en présence de la mousse de platine.

Le mélange des deux gaz peut être obtenu par différents procédés; M. Winkler le prépare en faisant tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique ordinaire dans une cornue chauffée au rouge. Le mélange d'anhydride sulfureux, d'oxygène et de vapeur d'eau, ainsi obtenu, est desséché par son passage à travers une colonne de coke, sur lequel coule de l'acide sulfurique concentré, puis on le dirige dans des tubes en grès, contenant de l'amiante platinée. L'anhydride sulfurique est condensé dans une seconde tour renfermant du coke, arrosé par de l'acide à 66° B., qui est ainsi transformé en acide fumant.

Ce procédé fournit une grande partie de l'acide fumant que l'on consomme aujourd'hui dans l'industrie.

291. Hydrates sulfuriques; leurs propriétés physiques. —

(1) Celui-ci est toujours accompagné d'acide sulfurique, parce qu'il n'est pas possible de déshydrater complètement les sulfates de fer.

L'acide sulfurique, préparé dans les chambres de plomb et purifié, comme nous l'avons indiqué, est un liquide incolore, inodore et d'une consistance huileuse. A son maximum de concentration, sa densité est 1,854 à 0° et 1,842 à 15° : à cette température, il marque 66° à l'aréomètre de Baumé. Cet acide se solidifie vers — 30° et bout à 338°.

D'après les recherches de Marignac, ce liquide ne constitue pas l'acide normal SO^4H^2 , mais renferme toujours environ 2 pour 100 d'eau de plus que ne l'exige cette formule. Il correspond très sensiblement à la formule $\text{SO}^4\text{H}^2 + \frac{1}{12}\text{H}^2\text{O}$, et doit être considéré comme un mélange d'eau et de l'acide normal, bien qu'il présente une température d'ébullition fixe et que sa composition soit celle vers laquelle tendent, lorsqu'on les soumet à l'ébullition, les liquides résultant du mélange de cet acide soit avec l'eau, soit avec l'anhydride sulfurique ; c'est là un phénomène analogue à ceux que l'on observe pour les acides chlorhydrique (136) et azotique (382).

On peut extraire l'acide normal du liquide bouillant à 338° ; il suffit d'y ajouter une petite quantité d'anhydride sulfurique ou d'acide fumant et de le refroidir ensuite vers — 6°. On obtient ainsi des cristaux, que l'on sépare du liquide qui les baigne, et qui constituent l'acide SO^4H^2 .

L'acide normal fond à 10°,5 et, une fois fondu, reste facilement en surfusion, même à 0°. Ce composé, soumis à l'action de la chaleur, se dissocie dès la température de 30°, en donnant de l'eau et de l'anhydride sulfurique, et, comme ce dernier est plus volatil que l'eau, la concentration de l'acide diminue. La dissociation s'accélère au fur et à mesure que la température s'élève ; à 290° le liquide entre en ébullition, mais la dissociation se poursuit encore, le point d'ébullition s'élève et ne devient constant qu'à 338°, température à laquelle distille le mélange, à composition constante, qui forme l'acide ordinaire. La vapeur, qui correspond à ce mélange, continue encore à se dissocier, si l'on en enlève la température, et, vers 450°, le dédoublement en eau et anhydride sulfurique est presque total ; MM. Deville et Troost ont, en effet, obtenu pour la densité de cette vapeur, prise par rapport à l'hydrogène, à la température d'ébullition du soufre, le nombre 25,1, alors que la densité théorique pour la formule $\text{SO}^4\text{H}^2 = 2$ vol. est égale à 49, et que celle relative au mélange $\text{SO}^3 + \text{H}^2\text{O} = 4$ vol. est 24,5.

Si l'on fait un mélange d'eau et d'acide normal, dans les propor-

tions qui correspondent à leurs poids moléculaires, on obtient un liquide qui, refroidi à 0° , se solidifie en gros cristaux prismatiques, dont la composition est représentée par la formule $SO^4H^2 + H^2O$ ou $SO^3, 2HO$. Cet hydrate fond à $7^{\circ}, 5$ et, comme l'acide normal, reste facilement en surfusion. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, l'ébullition commence à 220° ; à cette température, il distille un liquide plus riche en eau que l'hydrate considéré; ce qui reste dans la cornue se concentre, de sorte que le point d'ébullition s'élève peu à peu pour se fixer finalement à 338° .

Quand on mélange de l'eau et de l'acide sulfurique, on observe que le liquide, lorsqu'il a repris la température ambiante, a toujours un volume moindre que la somme des volumes de l'eau et de l'acide employés. Cette contraction prend sa valeur maxima lorsque le mélange est effectué dans les proportions qui correspondent à la formule $SO^4H^2 + 2H^2O$. C'est pour cette raison que certains chimistes regardent le liquide, qui présente cette composition, comme un hydrate défini et non comme un simple mélange. Son ébullition présente les mêmes particularités que celle de l'hydrate précédent : elle commence vers 193° , puis la température s'élève jusqu'à 338° .

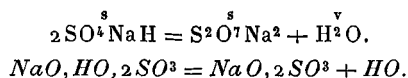
L'acide sulfurique fumant est un liquide oléagineux, incolore lorsqu'il est pur, mais le plus souvent coloré en brun par des traces de matières organiques. Sa densité est voisine de 1,90. Les fumées blanches, qu'il répand au contact de l'air humide, sont dues au dégagement de la vapeur d'anhydride sulfurique, provenant de la dissociation de l'acide disulfurique contenu dans ce liquide.

Cet acide n'est pas un hydrate défini, mais un mélange d'acide normal avec l'*hydrate disulfurique* $S^2O^7H^2$ ou S^2O^6, HO . Pour en retirer ce dernier, on peut ou bien refroidir à 0° l'acide du commerce et séparer les cristaux obtenus en les faisant égoutter sur un entonnoir refroidi, ou bien distiller l'acide et recueillir les vapeurs dans l'acide fumant, jusqu'à ce que ce dernier se prenne en masse à la température ordinaire; les cristaux sont ensuite séparés, comme précédemment, du liquide qui les baigne.

L'hydrate disulfurique est un corps solide incolore, qui fond à 35° et se dissocie, dès la température ordinaire, en répandant à l'air humide d'épaisses fumées blanches.

On considère souvent cet hydrate comme un acide particulier, l'acide *disulfurique* ou *pyrosulfurique*, parce que l'on connaît quelques sels assez stables qui se rattachent à cet hydrate : ce sont

les pyrosulfates de sodium $S^2O_7Na^2$ et de potassium $S^2O_7K^2$, obtenus par la calcination ménagée des sulfates acides correspondants.



Au rouge, ces pyrosulfates se dédoublent en sulfate neutre et anhydride sulfurique. Mis en présence de l'eau, ils se comportent comme les méta et pyroarséniates et se transforment en sulfates acides.

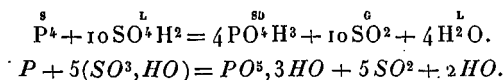
292. Propriétés chimiques. — A la température du rouge, l'acide sulfurique se décompose en anhydride sulfureux, oxygène et vapeur d'eau.

Un certain nombre de métalloïdes réduisent l'acide sulfurique, sous l'influence de la chaleur.

Si l'on dirige, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, un mélange d'hydrogène et de vapeur d'acide sulfurique, on obtient de l'eau et de l'anhydride sulfureux si l'acide sulfurique est en excès, de l'eau et du soufre dans le cas contraire.

Le soufre et le carbone sont oxydés par l'acide sulfurique concentré, qui les transforme en anhydrides sulfureux et carbonique (267).

Le phosphore s'enflamme dans la vapeur d'acide sulfurique; il réduit de même l'acide liquide, sous l'action de la chaleur, et donne de l'acide phosphorique et de l'anhydride sulfureux.



Les métaux, sauf l'or et le platine, réagissent sur l'acide sulfurique, à une température plus ou moins élevée. Ceux des dernières sections, qui ne décomposent l'eau à aucune température, tels que l'argent, le mercure, le cuivre, le plomb, sont, à la température ordinaire, sans action bien sensible sur l'acide sulfurique; mais, si ce dernier est concentré et que l'on fasse intervenir la chaleur, il y a réduction avec formation d'anhydride sulfureux et d'un sulfate (267). Les métaux facilement oxydables, comme le fer et le zinc, donnent de l'hydrogène avec l'acide étendu et froid (87); si la température s'élève, le gaz est mélangé d'acide sulfhydrique, dû à l'action réductrice qu'exerce l'hydrogène naissant sur l'acide sulfurique étendu. Les mêmes métaux donnent, à chaud et avec l'acide concentré, de l'anhydride sulfureux en même temps qu'il se dépose du soufre, provenant de la réduction de l'acide sulfurique concentré par l'hydrogène.

L'acide sulfurique se combine à l'eau avec un grand dégagement de chaleur, qui peut élever la température du liquide jusqu'à 100°. Pour réaliser cette combinaison, il faut avoir soin de verser l'acide dans l'eau en agitant constamment; si l'on versait l'eau dans l'acide sulfurique concentré, la combinaison serait si vive qu'il en résulterait une véritable explosion.

Exposé à l'air humide, l'acide sulfurique peut absorber jusqu'à 15 fois son poids d'eau; cette propriété fait souvent utiliser l'acide sulfurique comme substance desséchante. S'il s'agit de dessécher un gaz, on le fait passer dans un tube en U rempli de pierre ponce granulée et imprégnée d'acide sulfurique concentré; si l'on veut extraire, à basse température, l'eau contenue dans un liquide, il suffit de disposer celui-ci à côté d'une capsule pleine d'acide sulfurique et de recouvrir le tout d'une cloche, dans laquelle on fait le vide.

Si, au lieu de combiner l'acide sulfurique à l'eau liquide, on le combine à l'eau solide, on peut observer soit une élévation, soit un abaissement de température, car il y a alors superposition de deux phénomènes, dont l'un dégage de la chaleur (combinaison de l'acide et de l'eau) et l'autre en absorbe (fusion de la glace); suivant que l'un ou l'autre de ces deux phénomènes est prépondérant, il y a élévation ou abaissement de température.

C'est à cette grande avidité de l'acide sulfurique pour l'eau qu'il faut attribuer l'action destructive qu'il exerce sur un grand nombre de matières organiques; le bois et la plupart des tissus végétaux sont déshydratés et noircissent à son contact; aussi l'acide sulfurique abandonné à l'air noircit rapidement, en carbonisant les poussières qui tombent à sa surface. Il produit sur la peau des brûlures très douloureuses, et son introduction dans l'estomac détermine une altération si profonde des tissus qu'il est impossible d'en combattre les effets, si l'acide est un peu concentré.

L'acide sulfurique est un acide bibasique; en se combinant aux bases, il forme deux séries de sels: les sulfates *neutres*, dans lesquels tout l'hydrogène de l'acide est remplacé par un métal, et les sulfates *acides* ou *bisulfates*, pour lesquels la substitution ne porte que sur la moitié de l'hydrogène; ces derniers sels sont d'ailleurs beaucoup moins nombreux que les sels neutres, et ne sont guère connus que pour les métaux alcalins.

La combinaison de l'acide sulfurique avec les bases est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur; en versant de l'acide sulfurique sur de la baryte anhydre, celle-ci se trouve portée à l'incandescence.

293. Composition. — Nous avons vu (277) comment la composition de l'anhydride sulfurique avait été déterminée, et il ne nous reste, pour connaître celle de l'acide sulfurique et des autres hydrates, qu'à indiquer comment on peut déterminer la quantité d'eau combinée à l'anhydride. Cette détermination repose sur la connaissance du rapport des poids de baryte caustique et d'anhydride sulfurique contenus dans le sulfate de baryum, rapport établi par Berzélius de la manière suivante.

Il commença par déterminer la composition du chlorure de baryum en précipitant, par un excès d'azotate d'argent, une solution renfermant un poids connu de ce chlorure parfaitement pur; du poids du précipité de chlorure d'argent, il déduisit le poids du chlore, contenu dans le chlorure de baryum, et, par différence, le poids du métal. Il trouva ainsi que 104^{gr} de chlorure de baryum renferment 68^{gr},5 de baryum, correspondant à 76^{gr},5 de baryte caustique.

En précipitant ensuite un poids connu de chlorure de baryum par un excès d'acide sulfurique, il obtint un précipité de sulfate de baryum, dont il détermina le poids; celui-ci, contenant un poids connu de baryte, donnait, par différence, le poids de l'anhydride sulfurique. Berzélius a ainsi trouvé que le sulfate de baryum contient 40^{gr} d'anhydride sulfurique pour 76^{gr},5 de baryte.

D'après cela, pour connaître le poids d'anhydride sulfurique contenu dans l'un quelconque de ses hydrates, il suffit d'en prendre un poids déterminé, de le dissoudre dans l'eau et de le précipiter par un excès d'une solution de chlorure de baryum; le poids du sulfate de baryum obtenu permet de calculer le poids d'anhydride contenu dans l'hydrate considéré.

294. Caractères de l'acide sulfurique et des sulfates. — L'acide sulfurique est un acide énergique, dont une goutte suffit pour communiquer à une grande quantité d'eau la propriété de rougir la teinture de tournesol. Tous les sulfates sont solubles dans l'eau, à l'exception des sulfates de baryum, de strontium, de calcium et de plomb.

L'insolubilité du sulfate de baryum est le caractère auquel on a le plus souvent recours pour reconnaître la présence de l'acide sulfurique et des sulfates; si l'on verse du chlorure de baryum dans une solution aqueuse de l'un de ces composés, il s'y forme un précipité blanc de sulfate de baryum, insoluble dans l'eau et dans les acides.

Les sulfates solides, mélangés avec du charbon et chauffés au rouge, se transforment en sulfures, faciles à reconnaître au dégagement d'acide sulfhydrique qu'ils donnent avec les acides. Cette réaction est d'ailleurs commune à tous les sels formés par les acides oxygénés du soufre.

293. Usages. — L'acide sulfurique est, de tous les acides, celui dont les applications sont les plus nombreuses. Il sert à préparer la plupart des autres acides : acides chlorhydrique, azotique, acétique, acides gras, etc. On fabrique, avec cet acide, un grand nombre de sulfates : sulfates de sodium, d'aluminium, aluns. On l'emploie pour décaper les métaux et pour affiner les métaux précieux.

Enfin l'acide fumant est utilisé pour la préparation d'un grand nombre de matières colorantes artificielles, ainsi que pour transformer l'indigo en un composé soluble dans l'eau (bleu de Saxe), qui permet de fixer cette matière colorante sur les fibres textiles.

ANHYDRIDE PERSULFURIQUE.

296. Cet anhydride, qui a été découvert par M. Berthelot, s'obtient par l'action de l'effluve électrique à forte tension, sur un mélange, à volumes égaux, d'oxygène et d'anhydride sulfureux parfaitement secs. Au bout de quelques heures, le mélange soumis à l'action de l'effluve laisse déposer, sur les parois du tube qui le renferme, un liquide épais qui cristallise lorsqu'on le refroidit à 0°.

L'anhydride persulfurique se présente à l'état solide, sous forme soit de cristaux grenus, soit d'aiguilles transparentes, minces et flexibles, longues de plusieurs centimètres.

Ce composé est peu stable; une faible élévation de température le dédouble rapidement en oxygène et anhydride sulfurique et, même à 0°, il se détruit spontanément au bout de quelques jours. A l'air humide, il répand d'épaisses fumées en se changeant en acide sulfurique; projeté dans l'eau, il produit une effervescence due au dégagement d'oxygène, résultant de sa transformation en acide sulfurique.

297. *Acide persulfurique.* — Cet acide n'est connu qu'en dissolution. On l'obtient au pôle positif par électrolyse d'une solution refroidie d'acide sulfurique (1^{er} d'acide sulfurique pour 2^{es} d'eau); il se forme simultanément un peu d'eau oxygénée.

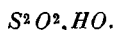
L'acide persulfurique prend encore naissance quand on mélange avec précaution de l'eau oxygénée et de l'acide sulfurique concentré.

La solution d'acide persulfurique se décompose rapidement en laissant dégager de l'oxygène; un grand excès d'acide sulfurique lui donne de la stabilité.

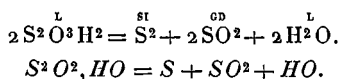
L'acide persulfurique oxyde à froid l'acide sulfureux qu'il transforme en un mélange d'acides sulfurique et dithionique; il oxyde de même l'iodure de potassium et le sulfate ferreux, mais il paraît sans action sur l'acide chromique et le permanganate de potassium, ce qui le distingue de l'eau oxygénée (210).

En neutralisant avec précaution par l'eau de baryte le liquide qui provient de l'électrolyse de l'acide sulfurique, on obtient du sulfate de baryum qui se précipite, tandis qu'il reste en dissolution du persulfate de baryum. La solution de ce sel laisse déposer lentement du sulfate de baryum en dégagant de l'oxygène.

ACIDE HYPOSULFUREUX.



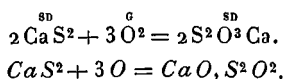
298. L'acide hyposulfureux n'est pas connu à l'état libre; lorsqu'on cherche à l'extraire de l'un de ses sels par l'addition d'un acide en solution étendue, le liquide, qui est d'abord limpide, se trouble bientôt et laisse déposer du soufre, tandis que la liqueur retient en dissolution de l'acide sulfureux.



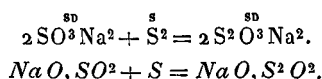
La présence de l'acide sulfureux dans le liquide peut être mise en évidence au moyen du bichromate de potassium (269), sur lequel l'hyposulfite est sans action immédiate.

299. *Hyposulfites*. — L'acide hyposulfureux forme des sels, qui prennent naissance dans différentes réactions.

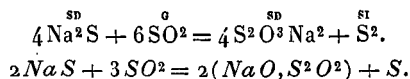
On les obtient par oxydation à l'air des bisulfures.



En faisant bouillir du soufre avec une solution d'un alcali (232) ou d'un sulfite neutre, il se forme un hyposulfite.



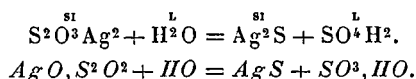
Enfin on obtient encore un hyposulfite quand on fait passer un courant d'anhydride sulfureux dans la solution d'un sulfure.



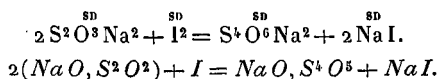
Le plus important des hyposulfites est l'hyposulfite de sodium; on le prépare industriellement au moyen des marcs de soude (244). Ce produit peu soluble est mis en suspension dans l'eau et l'on dirige dans le liquide un courant d'anhydride sulfureux: le sulfure de calcium se transforme en hyposulfite de calcium soluble; on décante le liquide clair et l'on y ajoute du sulfate de sodium; il se précipite du

sulfate de calcium, et le liquide clair, évaporé à cristallisation, laisse déposer l'hyposulfite de sodium.

Les hyposulfites alcalins sont très solubles dans l'eau et sont assez stables, ceux des métaux des dernières sections sont insolubles et se décomposent bientôt après leur formation; aussi, lorsqu'on verse de l'azotate d'argent dans une solution d'hyposulfite de sodium, le précipité blanc, qui se forme d'abord, noircit rapidement.



Les oxydants, tels que le chlore, l'acide azotique, le permanganate de potassium, transforment les hyposulfites en sulfates. Les hyposulfites se comportent ici comme les sulfites; ils sont cependant moins oxydables que ces derniers: l'air est sans action sur eux et l'iode, en les oxydant, ne donne qu'un tétrathionate, sel moins oxygéné que le sulfate.



Cette réaction est souvent utilisée pour le dosage de l'iode libre par liqueurs titrées.

Les hyposulfites solubles ont la propriété de dissoudre un certain nombre de sels insolubles, en particulier les chlorure, bromure et iodure d'argent. Cette propriété est utilisée en Photographie, pour dissoudre le sel d'argent qui n'a pas subi l'action de la lumière et fixer ainsi l'image sur le cliché.

Les hyposulfites présentent avec les sulfites un certain nombre de réactions communes; ils s'en distinguent en ce que les acides y produisent un dépôt de soufre, en même temps qu'ils mettent en liberté de l'acide sulfureux.

La principale application de l'hyposulfite de sodium est son emploi en Photographie; on en utilise aussi d'assez grandes quantités comme *antichlore*, dans la fabrication de la pâte à papier, pour enlever aux matières blanchies par le chlore les dernières traces de ce corps.

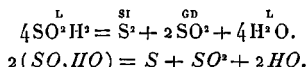
ACIDE HYDROSULFUREUX.

$\text{SO}^2\text{H}^2.$

$\text{SO}, \text{HO}.$

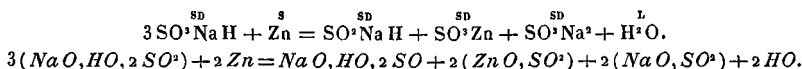
300. Ce composé, découvert par M. Schützenberger, n'est pas connu à l'état de pureté. Il se forme quand on agite, à l'abri du contact de l'air, des copeaux de zinc avec une solution concentrée d'acide sulfureux: on n'observe pas de dégagement d'hydrogène et, au bout de peu de temps, le liquide prend une coloration jaune. La solution possède alors un pouvoir réducteur beaucoup

plus intense que celui de l'acide sulfureux : elle renferme de l'acide hydrosulfureux ; mais celui-ci se détruit rapidement, il se dépose du soufre et la liqueur devient incolore.



Le même phénomène s'observe lorsqu'on cherche à mettre en liberté l'acide hydrosulfureux, en traitant l'hydrosulfite acide de sodium par l'acide sulfurique étendu.

L'hydrosulfite acide de sodium est mieux connu que l'acide hydrosulfureux, quoiqu'il soit encore très altérable ; on peut l'obtenir cristallisé. Pour le préparer, on introduit des copeaux de zinc dans un flacon que l'on achève de remplir avec une solution concentrée de sulfite acide de sodium ; on bouche le flacon et on le plonge dans l'eau froide. La réaction est terminée au bout de peu de temps : l'hydrosulfite acide de sodium est accompagné de sulfite double de zinc et de sodium.



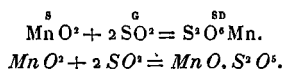
On sépare les deux sels en ajoutant de l'alcool, dans lequel l'hydrosulfite est seul soluble.

L'hydrosulfite de sodium se transforme rapidement en sulfite acide lorsqu'on l'abandonne à l'air ou qu'on le met en présence d'un corps qui puisse lui céder de l'oxygène ou fixer de l'hydrogène. Cette propriété fait employer l'hydrosulfite de sodium en teinture, pour transformer l'indigo bleu insoluble en indigo blanc soluble : sous cette forme l'indigo peut pénétrer dans le tissu et, par une oxydation ultérieure, il redevient insoluble en restant adhérent à la fibre textile.

On utilise aussi l'hydrosulfite de sodium pour doser l'oxygène dissous dans les eaux : on les colore avec quelques gouttes de bleu d'aniline, et l'on verse la solution titrée d'hydrosulfite jusqu'à décoloration.

ACIDES THIONIQUES.

301. Acide dithionique. — Pour obtenir l'acide dithionique ou *hyposulfurique*, on commence par préparer le dithionate de baryum. Dans ce but, on met du bioxyde de manganèse en suspension dans l'eau, et l'on fait passer dans le liquide un courant d'anhydride sulfureux : il se forme du dithionate de manganèse, qui n'est mélangé qu'à une très petite quantité de sulfate, si l'on a eu soin d'éviter toute élévation de température.

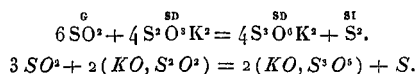


On ajoute au liquide du sulfure de baryum : il se précipite du sulfure de manganèse et du sulfate de baryum, tandis que le dithionate de baryum reste en dissolution.

En versant goutte à goutte de l'acide sulfurique dans la solution de dithionate de baryum, jusqu'à cessation de précipité, on obtient une solution d'acide dithionique, que l'on concentre dans le vide jusqu'à ce qu'elle ait une densité égale à 1,347.

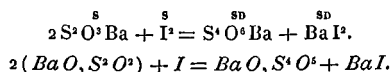
On obtient ainsi un liquide incolore, d'une consistance sirupeuse, inaltérable, à froid, par l'air, le chlore et l'acide azotique. A chaud, ces réactifs le transforment en acide sulfurique. L'acide hyposulfurique est décomposé par la chaleur en acides sulfureux et sulfurique.

302. Acide trithionique. — On prépare son sel de potassium en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux dans une solution d'hyposulfite de potassium.



L'acide est ensuite extrait de son sel de potassium, soit au moyen de l'acide perchlorique, soit au moyen de l'acide hydrofluosilicique, dont les sels de potassium sont insolubles. La solution étendue se décompose lentement à froid, plus rapidement à chaud, en donnant du soufre puis les acides sulfureux et sulfurique. L'air, le chlore et l'acide azotique l'oxydent à froid.

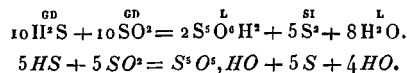
303. Acide tétrathionique. — Son sel de baryum s'obtient en ajoutant peu à peu de l'iode à de l'eau tenant en suspension de l'hyposulfite de baryum; on cesse d'ajouter de l'iode lorsque le liquide prend une coloration brune persistante.



L'excès d'iode et l'iodure de baryum sont séparés du tétrathionate au moyen de l'alcool, dans lequel ce dernier est insoluble. Pour mettre en liberté l'acide tétrathionique, on dissout dans l'eau son sel de baryum et l'on verse goutte à goutte de l'acide sulfurique dans le liquide, jusqu'à cessation de précipité. Le liquide clair est ensuite concentré par évaporation dans le vide.

L'acide tétrathionique est un liquide incolore qui, lorsqu'il est étendu, peut être chauffé sans se décomposer; lorsqu'il est concentré, il se dédouble de la même manière que l'acide trithionique. Les agents oxydants agissent sur lui comme sur ce dernier.

304. Acide pentathionique. — On l'obtient en faisant arriver dans l'eau tiède un mélange, à volumes égaux, d'acide sulfhydrique et d'anhydride sulfureux.



Après filtration, l'on peut concentrer le liquide jusqu'à ce qu'il atteigne la densité 1,6; au delà, il se dédouble comme les acides précédents. Il se comporte comme eux vis-à-vis des agents oxydants.

SÉLÉNIUM.

305. **Sélénium, Se.** — Le sélénium est un corps simple qui présente de grandes analogies avec le soufre; il se rencontre dans la Nature combiné soit avec ce dernier, soit avec certains métaux. Les pyrites qui servent à la préparation de l'acide sulfurique renferment souvent du sélénium, que l'on retrouve sous forme d'un mélange de sélénium et d'acide sélénieux dans les boues des chambres de plomb; c'est de ces dépôts que Berzélius a extrait le sélénium pour la première fois. Aujourd'hui on l'extrait de la *zorgite*, séléniure de cuivre et de plomb.

On attaque le minerai par l'eau régale, on ajoute de l'eau et l'on filtre pour séparer le chlorure de plomb insoluble; puis, dans le liquide clair, qui renferme tout le sélénium à l'état d'acide sélénieux, on fait passer un courant d'anhydride sulfureux. L'acide sélénieux est réduit et le sélénium se précipite en flocons rouges. On lave à l'eau le précipité, afin d'éliminer le chlorure de cuivre, et l'on fond le sélénium dans un creuset de plombagine.

Le sélénium, comme le soufre, se présente sous plusieurs états allotropiques.

Les flocons rouges, que l'on obtient en réduisant l'acide sélénieux par l'anhydride sulfureux, constituent la *fleur* de sélénium: c'est une variété amorphe, à peine soluble dans le sulfure de carbone.

La fleur de sélénium fondue et refroidie brusquement donne du sélénium *vitreux*: c'est encore une variété amorphe, brillante, à cassure vitreuse, brun noirâtre par réflexion, rouge par transmission; ce sélénium est également peu soluble dans le sulfure de carbone.

Ces deux variétés de sélénium amorphe se transforment, lorsqu'on les maintient vers 97°, en sélénium cristallisé d'un gris métallique; c'est un phénomène qui rappelle la transformation du soufre mou en soufre cristallisé. Sous cette variété, le sélénium présente sa densité maxima 4,77 et une solubilité minima dans le sulfure de carbone. Le sélénium cristallisé est conducteur de l'électricité et il présente cette propriété curieuse de l'être d'autant plus qu'il est plus fortement éclairé. C'est là un fait qui a été appliqué par Bell à la construction du *photophone*, appareil qui permet de transmettre des sons par l'intermédiaire d'un rayon lumineux.

Le sélénium cristallisé fond à 217°; il entre en ébullition à 665°. Sa densité de vapeur, comme celle du soufre, décroît à partir de 860° jusqu'à 1400°, température à laquelle elle devient constante et égale à 5,7.

Le sélénium, chauffé dans l'hydrogène, s'y combine partiellement pour donner de l'acide sélénydrique. Sous l'action de la chaleur, il brûle à l'air avec une flamme bleue, en répandant une odeur de choux pourris: le produit de la combustion est de l'anhydride sélénieux. La limaille de fer, chauffée au rouge sombre, brûle dans la vapeur de sélénium.

306. **Acide sélénydrique, H²Se ou HSe.** — Cet acide se prépare, comme l'acide sulfhydrique, en décomposant le séléniure de fer par l'acide chlorhydrique.

C'est un gaz incolore, d'une odeur qui, tout d'abord, ressemble à celle de

l'acide sulfhydrique, mais qui bientôt devient intolérable. Il est beaucoup plus dangereux à respirer que l'acide sulfhydrique. Il est plus soluble dans l'eau que ce dernier.

L'acide sélénydrique est dissocié par la chaleur à partir de 200°. Il est combustible; ses produits de combustion sont de l'eau et de l'anhydride sélénieux. Sa solution aqueuse exposée à l'air s'oxyde et laisse déposer des flocons rouges de sélénium.

307. **Anhydride sélénieux**, SeO^2 ou SeO^2 . — C'est le produit de combustion du sélénium dans l'air : il forme de longues aiguilles blanches, qui se volatilisent sans fondre sous la pression atmosphérique.

308. **Acide sélénieux**, SeO^3H^2 ou SeO^3, HO . — On l'obtient lorsqu'on chauffe le sélénium avec de l'acide azotique; par refroidissement, le liquide le laisse déposer en cristaux prismatiques. La chaleur dédouble l'acide en eau et anhydride. Les acides sulfureux et sulfhydrique réduisent cet acide en donnant du sélénium. Un courant prolongé de chlore le transforme en acide séléinique.

309. **Acide séléinique**, SeO^4H^2 ou SeO^4, HO . — Pour le préparer, on chauffe au rouge un mélange d'azotate de potassium et de sélénium ou d'un séléniure métallique : il se forme du séléniate de potassium que l'on dissout dans l'eau, et que l'on précipite par l'azotate de plomb. Le séléniate de plomb mis en suspension dans l'eau est ensuite décomposé par l'acide sulfhydrique.

La solution obtenue est concentrée par la chaleur, mais on ne peut éliminer l'eau complètement; à partir de 280°, il se dégage de l'oxygène, et l'acide se transforme en acide sélénieux. L'acide séléinique n'est réductible ni par l'acide sulfhydrique, ni par l'acide sulfureux, mais il le devient en présence de l'acide chlorhydrique, qui le ramène à l'état d'acide sélénieux.

On ne connaît pas l'anhydride séléinique.

TELLURE.

310. **Tellure**, Te . — Le tellure se rencontre soit à l'état natif, soit en combinaison avec l'or, le plomb ou le bismuth.

On l'obtient en calcinant le tellure de bismuth avec un mélange de carbonate de potassium et de charbon; le tellure de potassium ainsi formé est dissous dans l'eau et la solution est abandonnée à l'air; par oxydation, le tellure se dépose sous forme d'une poudre grise, que l'on purifie par distillation dans un courant d'hydrogène.

Le tellure est un corps solide, d'un blanc bleuâtre analogue à l'étain. Il fond à 452° et se vaporise au rouge. Sa densité à l'état solide est 6,25; celle de sa vapeur décroît jusqu'à 1400° pour devenir constante et égale à 9,08 à partir de cette température : c'est un fait analogue à celui que l'on observe pour le soufre et le sélénium.

On ne connaît pas de modifications allotropiques du tellure.

Par l'exemple de ses propriétés chimiques, le tellure présente les plus

grandes analogies avec le soufre et le sélénium. Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleue et se transforme en anhydride tellureux.

311. Acide tellurhydrique, H^2Te ou HTe . — On l'obtient en décomposant le tellure de zinc par l'acide chlorhydrique.

C'est un gaz incolore, d'une odeur fétide, analogue à celle de l'acide sulfhydrique; la chaleur le dissocie facilement. Il est combustible et donne en brûlant de l'eau et de l'anhydride tellureux. La solution aqueuse se décompose à l'air en laissant déposer du tellure.

312. Anhydride et acide tellureux, TeO^2 et TeO^3H^2 ou TeO^2 et TeO^2,HO . — Ils se produisent dans les mêmes circonstances et ont des propriétés analogues à celles des composés correspondants du sélénium.

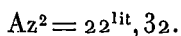
313. Anhydride tellurique, TeO^3 ou TeO^3 . — Il s'obtient en chauffant au rouge sombre l'acide tellurique cristallisé. C'est une masse cristalline d'un jaune orangé, qui se dédouble à une température élevée en oxygène et anhydride tellureux.

314. Acide tellurique, TeO^4H^2 ou TeO^3,HO . — On le prépare, comme l'acide sélénique, en décomposant le tellurate de plomb par l'acide sulfhydrique. Par évaporation, il se dépose des cristaux d'acide hydraté $TeO^4H^2 + 2H^2O$; ceux-ci, chauffés à 160° , perdent leur eau de cristallisation et se transforment en acide normal TeO^4H^2 qui est une poudre blanche, presque insoluble dans l'eau froide, mais facilement soluble dans l'eau chaude.



TROISIÈME FAMILLE.

AZOTE.



Poids atomique..... 14

Équivalent..... 14

Historique. — L'azote a été découvert en 1772 par Rutherford, qui l'appela *air méphitique*. Presque à la même époque, Scheele arrivait au même résultat et déclarait, dans son *Traité de l'Air et du Feu*, que l'air était formé de deux fluides élastiques différents. Mais c'est Lavoisier qui établit que l'azote était un corps simple, qui lui donna le nom sous lequel nous le désignons aujourd'hui et qui en décrivit les principales propriétés.

315. État naturel. — L'azote se rencontre, à l'état libre, dans l'atmosphère dont il forme environ les $\frac{4}{5}$. Cet élément existe, à l'état de combinaison, dans un grand nombre de composés que l'on trouve dans la Nature : nous citerons l'ammoniaque, les azotates, les substances animales.

316. Préparation. — L'azote se trouvant, dans l'air, mélangé à de l'oxygène facilement absorbable par différents corps, c'est presque toujours à l'air que l'on s'adresse pour le préparer. Les deux substances que l'on emploie généralement pour séparer l'oxygène sont soit le phosphore, soit le cuivre, seul ou en présence d'une solution d'ammoniaque.

317. Préparation par le phosphore. — A la température ambiante, le phosphore absorbe l'oxygène contenu dans l'air, mais la réaction est assez lente et il faut plusieurs heures pour obtenir quelques centimètres cubes d'azote, dans ces conditions. Il est préférable de faire agir le phosphore à température élevée.

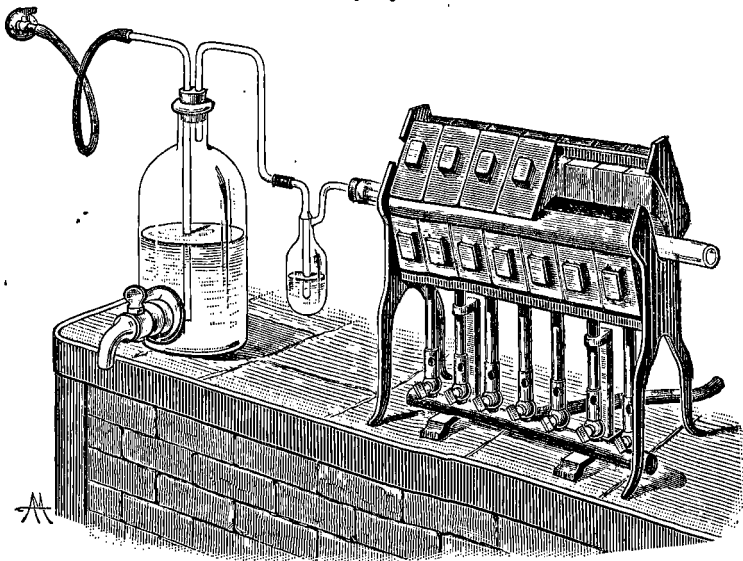
On place, sur la cuve à eau, un large bouchon de liège, sur lequel on dispose un petit têt à combustion, contenant un morceau de phosphore; on enflamme celui-ci, et l'on recouvre le tout d'une cloche pleine d'air. Le phosphore continue à brûler en absorbant l'oxygène contenu dans la cloche : il se forme de l'acide phosphorique qui se dissout dans l'eau et, au bout de peu de temps, le phosphore s'éteint. Le gaz, qui est alors contenu dans la cloche, renferme encore un peu d'oxygène, parce que le phosphore s'éteint dans un mélange d'azote et d'oxygène très riche en azote; on enlève cet oxygène en faisant passer

le gaz dans des éprouvettes, où l'on introduit un bâton de phosphore. On juge que l'absorption est terminée quand le bâton de phosphore, contenu dans l'éprouvette, cesse d'être lumineux dans l'obscurité.

Le degré de pureté de cet azote est généralement suffisant pour la plupart des usages auxquels on l'emploie ; cependant, si l'on tenait à avoir de l'azote rigoureusement pur, il faudrait faire passer dans le gaz quelques bulles de chlore, pour détruire la vapeur de phosphore qu'il renferme (en présence de l'eau, le chlore donnera de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique). Le gaz sera ensuite agité avec une solution de potasse, qui absorbera le chlore en excès et l'anhydride carbonique provenant de l'air employé. Il ne restera plus qu'à faire passer le gaz sur la cuve à mercure et à l'y dessécher, au moyen d'un morceau de chlorure de calcium.

318. *Préparation par le cuivre.* — Un grand nombre de métaux, et en particulier le cuivre, chauffés au rouge dans un courant d'air, ont la propriété de se transformer en oxydes en laissant l'azote

Fig. 59.



comme résidu. On emploie le cuivre parce qu'il est peu fusible et se trouve facilement dans le commerce.

On introduit de la tournure de cuivre dans un tube de verre peu fusible, qui peut être chauffé au rouge au moyen d'une grille à gaz (*fig. 59*) ; l'une des extrémités du tube est mise en communication,

par l'intermédiaire d'un barboteur, avec un grand flacon dont l'air est déplacé graduellement au moyen d'un courant d'eau; l'autre extrémité porte un tube abducteur. L'air, dépouillé de son anhydride carbonique par la potasse contenue dans le barboteur, transforme le cuivre en oxyde et l'azote peut être recueilli sur la cuve à eau; le courant d'air doit être lent, pour que l'absorption de l'oxygène soit complète.

Par ce procédé, on n'obtient jamais de grandes quantités d'azote, parce que le cuivre cesse d'absorber l'oxygène quand sa surface est transformée en oxyde. Cet inconvénient peut être évité, si l'on a soin de faire barboter le gaz dans de l'ammoniaque avant de le faire passer sur le cuivre. Dans ces conditions, l'ammoniac, entraîné par l'air, réduit l'oxyde de cuivre au fur et à mesure de sa formation et l'on recueille de l'azote, provenant à la fois de l'air et de l'ammoniac décomposé.

319. Préparation par le cuivre et la solution d'ammoniaque.

— Dans un flacon d'une dizaine de litres de capacité, on introduit de la tournure de cuivre (environ le tiers de la hauteur) et l'on recouvre presque complètement ce métal d'une solution d'ammoniaque. Le col du flacon est fermé au moyen d'un bouchon à deux trous, dont l'un est traversé par un tube muni d'un robinet et l'autre par un tube à entonnoir, plongeant jusqu'au fond du liquide; l'appareil étant ainsi disposé, on l'abandonne à lui-même pendant un jour ou deux, en ayant seulement le soin de l'agiter de temps en temps. L'oxygène est absorbé simultanément par l'ammoniaque et par le cuivre: l'acide azoteux provenant de cette oxydation se transforme en azotite d'ammonium et l'oxyde de cuivre se dissout dans l'ammoniaque, en lui communiquant une coloration bleue; de cette absorption, il résulte une diminution de pression qui donne lieu à une rentrée d'air par le tube à entonnoir et celle-ci ne cesse que quand le gaz du flacon est de l'azote pur.

Pour utiliser ce gaz, on le déplace du récipient en versant, par le tube à entonnoir, de l'eau privée de l'oxygène dissous, à l'aide d'un peu de tournure de cuivre et d'ammoniaque, puis l'on fait passer le gaz d'abord dans une solution de potasse pour absorber l'acide azoteux qui a pu se dégager, ensuite dans de l'acide sulfurique qui dessèche l'azote et retient l'ammoniac entraîné.

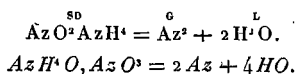
Ce procédé, proposé par M. Berthelot, donne de l'azote très pur; l'appareil que nous avons décrit présente, cet avantage que, une fois

monté, il permet d'avoir toujours à sa disposition quelques litres d'azote pur. *mil d'hyon*

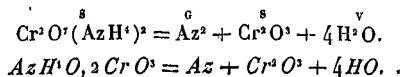
320. *Réactions diverses donnant de l'azote.* — Les trois procédés dont nous venons de parler sont à peu près les seuls auxquels on ait recours pour préparer l'azote; cependant, il existe un assez grand nombre de réactions susceptibles de fournir de l'azote.

Le mélange de solutions d'ammoniaque et de chlore donne lieu à un dégagement d'azote (332); seulement, ce gaz possède toujours une odeur légèrement piquante, qu'il doit à des traces de chlorure d'azote, et la crainte de former une substance aussi dangereuse est à peu près la seule raison qui s'oppose à l'emploi de cette réaction.

La plupart des sels ammoniacaux étant facilement dissociables et l'ammoniac étant, comme nous le verrons, un corps réducteur, il est clair que, si l'on soumet à l'action de la chaleur un sel ammoniacal à acide oxygéné facilement réductible, l'hydrogène de l'ammoniac formera de l'eau et l'azote se trouvera mis en liberté. C'est ce que l'on observe quand on chauffe légèrement une solution concentrée d'azotite d'ammonium.



Il en est de même, à une température plus élevée, pour le bichromate d'ammonium solide.



Enfin c'est à une double décomposition, suivie d'une réaction du même genre, qu'il faut attribuer le dégagement d'azote que l'on observe en versant de l'eau de Javelle ou de l'hypobromite de potassium sur du chlorure d'ammonium solide.

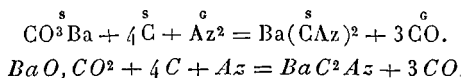
321. *Propriétés physiques.* — L'azote est un gaz incolore, auquel nous ne pouvons naturellement reconnaître ni odeur, ni saveur, puisqu'il forme la majeure partie de l'air que nous respirons. Sa densité, prise par rapport à l'air à 0° et à la pression de 76^{cm}, est 0,9714 (Regnault), 0,9720 (Leduc); dans les mêmes conditions, un litre d'azote pèse 1^{gr}, 256.

L'azote, pour lequel la température critique est — 146°, faisait partie des six gaz permanents qui ont été liquéfiés, en 1877, par M. Cailletet. Le liquide obtenu bout à — 193° sous la pression de 74^{cm}; il a été solidifié par M. Olszewski, à — 214°, sous une pression de 6^{cm}.

L'azote est à peine soluble dans l'eau; à 0°, un litre d'eau n'en dissout que 20^{cc}.

322. Propriétés chimiques. — Dans les conditions ordinaires, l'azote ne se combine *directement* qu'à un bien petit nombre de corps; on ne peut guère citer que le bore, le silicium, le titane, le baryum, le strontium, le calcium, le magnésium et le chrome. Ces azotures se forment à la température du rouge.

En présence des bases, l'azote peut se combiner au carbone pour former du cyanogène; c'est ainsi que l'on obtient du cyanure de baryum en faisant passer un courant d'air sur un mélange de carbonate de baryum et de charbon.



Enfin l'azote peut se combiner à l'oxygène par *entraînement*, c'est-à-dire lorsqu'il se trouve mélangé à un corps qui subit une oxydation; ainsi la combustion de l'hydrogène à l'air est accompagnée de la formation d'un peu d'acide azotique.

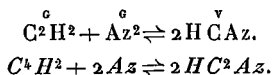
Le petit nombre des combinaisons directes qu'est susceptible de former l'azote, sous l'action de la chaleur, n'a rien qui puisse étonner, si l'on réfléchit que la plupart des composés de l'azote sont des combinaisons endothermiques, que la chaleur détruit très facilement; mais, si l'on provoque la combinaison dans des conditions analogues à celles du tube chaud et froid, on arrive à des résultats bien différents: ceux-ci s'observent par l'emploi de l'étincelle ou de l'effluve électrique (51), et surtout si l'on opère en présence de réactifs absorbants.

L'une des plus anciennes expériences dirigées dans ce sens est celle de Cavendish. En faisant passer des étincelles électriques à forte tension dans un mélange d'azote et d'oxygène secs, on y voit rapidement se produire des vapeurs rutilantes; mais la combinaison est bientôt limitée par la décomposition inverse, à moins que les gaz ne se trouvent en présence de potasse, qui absorbe le peroxyde d'azote au fur et à mesure de sa formation.

De même, une série d'étincelles d'induction jaillissant dans un mélange d'azote et d'hydrogène donne naissance à de petites quantités d'ammoniac (1). Cette combinaison est limitée par la décomposition que subit l'ammoniac dans les mêmes circonstances, mais la combinaison peut être complète, si l'on opère en présence d'un acide, qui absorbe l'ammoniac.

(1) D'après M. Berthelot, la proportion d'azote et d'hydrogène qui se combinent dans le mélange (Az + H²) est à peu près de 6 pour 100.

Dans les mêmes conditions, l'acétylène se combine à l'azote pour former de l'acide cyanhydrique.



Enfin l'azote est impropre à la respiration, sans être cependant délétère; l'asphyxie n'a lieu dans ce gaz pur que par suite du manque d'oxygène, et non pas en vertu d'une propriété toxique, analogue à celle de l'acide sulfhydrique ou de l'oxyde de carbone.

323. **Caractères de l'azote.** — L'azote est un gaz incomburent, incombustible et se distinguant de l'anhydride carbonique parce qu'il ne trouble pas l'eau de chaux.

Il peut être caractérisé par l'expérience de Cavendish. On mélange avec de l'oxygène le gaz présumé être de l'azote, et l'on fait passer dans le mélange quelques fortes étincelles : les vapeurs rutilantes apparaissent.

Si l'on n'a que de très faibles quantités de gaz, il vaut mieux recourir à l'une des réactions suivantes.

Le gaz est mélangé avec de l'acétylène et, pour éviter la dissociation de l'acétylène sous l'influence de l'étincelle, on ajoute à ce mélange un excès d'hydrogène. On fait alors passer quelques fortes étincelles dans le mélange, puis on agite le gaz avec une petite quantité de potasse, et l'on y introduit un mélange acidulé de sels ferreux et ferrique; s'il y avait de l'azote, il s'est formé de l'acide cyanhydrique, que l'on reconnaît au précipité ou à la coloration de bleu de Prusse (564).

Enfin on peut mélanger le gaz avec un excès d'hydrogène et l'introduire dans un eudiomètre avec un peu d'acide sulfurique; on y fait passer, pendant une vingtaine de minutes, des étincelles d'induction et l'on reconnaît la formation de sulfate d'ammonium au moyen du réactif de Nessler (337).

Ces trois caractères, formation de peroxyde d'azote, d'acide cyanhydrique ou d'ammoniac sont, il est vrai, communs à l'azote et à ses composés oxygénés, mais ceux-ci ont des caractères propres et bien tranchés, de sorte que le doute n'est pas possible.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE.

On connaît actuellement trois combinaisons de l'azote avec l'hydrogène :

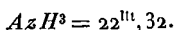
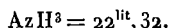
L'ammoniac	AzH^3	AzH^3 .
L'hydrazine	Az^2H^4	Az^2H^4 .
L'acide azothydrique	Az^3H	Az^3H .

Ce sont trois corps gazeux, dont les deux premiers jouent le rôle de base et le troisième celui d'acide.

A ceux-ci l'on rattache généralement un troisième corps basique formé d'azote, d'hydrogène et d'oxygène :



AMMONIAC.



Poids moléculaire..... 17

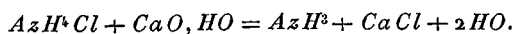
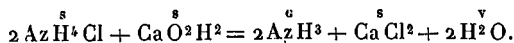
Équivalent..... 17

Historique. — La solution aqueuse de ce corps a été obtenue, au xv^e siècle, par Basile Valentin, en faisant réagir un alcali sur le sel ammoniac; Glauber lui donna le nom d'*esprit volatil de sel ammoniac*. En 1774, Priestley obtint l'ammoniac à l'état gazeux; il le nomma *air alcalin* et indiqua l'augmentation de volume qu'il subit, sous l'influence des décharges électriques. Onze ans plus tard, A. Berthollet, reprenant ces expériences, démontrait la présence de l'azote et de l'hydrogène dans ce gaz en même temps qu'il en déterminait les proportions.

D'après les règles de la nomenclature, ce composé devrait être désigné sous le nom d'*azoture d'hydrogène*; celui d'*ammoniac* a prévalu.

324. État naturel. — L'ammoniac se rencontre en petites quantités dans les eaux de pluie, à l'état d'azotate, d'azotite ou de carbonate. Le chlorure et le sulfate d'ammonium se trouvent dans les sols volcaniques; les dépôts d'excréments d'animaux, qui constituent le *guano*, renferment d'assez grandes quantités de carbonate acide d'ammonium; enfin certains liquides végétaux et animaux, comme l'urine, contiennent aussi des sels ammoniacaux.

325. Préparation. — L'ammoniac se prépare en décomposant par une base l'un quelconque de ses sels. Dans les laboratoires, on emploie généralement la chaux avec le chlorure ou le sulfate d'ammonium.



On pulvérise le sel ammoniacal et on le mélange aussi intimement que possible avec un excès de chaux éteinté; cet excès est destiné à assurer une décomposition complète du sel ammoniacal. On introduit ce mélange dans un ballon, puis on achève de remplir ce dernier avec de la chaux vive concassée, destinée à absorber la majeure partie de l'eau, qui se forme dans la réaction; le gaz achève de se dessécher sur une colonne de potasse caustique (¹), contenue dans

(¹) L'ammoniac étant absorbé par l'acide sulfurique et le chlorure de calcium, ces corps ne peuvent être employés pour le dessécher.

une éprouvette desséchante. On le recueille sur la cuve à mercure.

Le dégagement gazeux commence à froid, mais il est très lent, parce qu'une partie de l'ammoniac se combine au chlorure de calcium, en formant des chlorures ammoniacaux; pour l'activer, il faut chauffer le ballon au-dessus de 40°, c'est-à-dire à une température supérieure à celle pour laquelle la tension de dissociation du chlorure CaCl^2 , 4AzH^3 est égale à la pression atmosphérique.

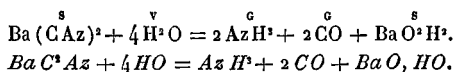
Il est souvent plus commode, dans les laboratoires, de préparer l'ammoniac au moyen de sa solution aqueuse, que l'on trouve à bas prix dans le commerce, et qui renferme de grandes quantités de gaz. On introduit celle-ci dans un ballon avec un peu de potasse, pour décomposer le carbonate d'ammonium qu'elle renferme, et l'on chauffe légèrement: le gaz se dégage; il se rend d'abord dans un flacon vide, où la majeure partie de l'eau entraînée par le gaz se condense, puis de là traverse une colonne desséchante de chaux vive ou de potasse caustique.

326. *Réactions diverses donnant de l'ammoniac.* — Sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, l'azote et l'hydrogène peuvent s'unir pour former de l'ammoniac (322).

Dans des circonstances que nous préciserons plus loin, l'hydrogène réduit les composés oxygénés de l'azote et les transforme en ammoniac.

La décomposition sous l'influence de la chaleur de même que la putréfaction des matières organiques azotées sont toujours accompagnées de la formation d'ammoniac, et c'est aujourd'hui des produits de la distillation de la houille et de la putréfaction des urines que l'on retire l'ammoniac et les sels ammoniacaux, nécessaires pour l'agriculture et l'industrie.

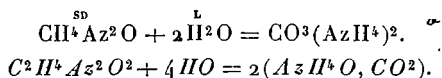
Enfin la vapeur d'eau décompose les cyanures, à la température du rouge, en donnant de l'ammoniac.



Le cyanure de baryum pouvant être obtenu au moyen de l'azote de l'air (322), on réalise ainsi la transformation de l'azote atmosphérique en ammoniac, mais ce procédé n'est pas économiquement applicable dans l'industrie.

327. *Procédé industriel.* — Dans l'industrie, on prépare de grandes quantités d'ammoniac que l'on transforme soit en sels ammoniacaux, soit en une solution aqueuse, désignée sous les noms d'*ammoniacque* ou d'*alcali volatil*. Les matières premières de cette industrie sont au nombre de deux: les urines putréfiées ou *eaux vannes* et les résidus d'épuration du gaz d'éclairage ou *eaux ammoniacales*.

328. *Eaux vannes*. — L'urine de l'homme est un liquide formé par de l'eau tenant en dissolution différentes substances, dont les plus importantes sont le chlorure de sodium et une matière organique, l'urée $\text{CII}^1\text{Az}^2\text{O}$; quand ce liquide est abandonné à l'air, l'urée, sous l'influence d'un ferment spécial, fixe de l'eau et se transforme en carbonate d'ammonium.



Pour préparer l'ammoniaque au moyen des eaux vannes, on commence par en retirer une solution de carbonate d'ammonium assez concentrée et débarrassée de la plupart des matières étrangères. Cette première opération s'effectue dans un appareil à colonne, tout à fait semblable à ceux employés dans l'industrie pour extraire l'alcool des produits de fermentation des jus sucrés. Sous l'influence de la chaleur, une petite quantité de vapeur d'eau entraîne tout le carbonate d'ammonium partiellement dissocié, tandis que la majeure partie de l'eau et des substances étrangères s'accumulent au pied de la colonne; les produits volatils qui s'échappent par le haut de l'appareil passent dans un réfrigérant et arrivent ensuite à un récipient refroidi, où l'eau et le carbonate d'ammonium se condensent (¹). C'est ce liquide qui constitue le carbonate d'ammonium brut, que l'on utilise pour la préparation de l'ammoniaque.

Cette préparation s'effectue dans un appareil (*fig. 60*) qui se compose de trois parties distinctes :

1° Un caustificateur A, grand cylindre de tôle, muni de deux ouvertures, l'une O pour l'introduction de la chaux, l'autre O' pour la vidange de l'appareil; dans l'axe de ce cylindre est disposé un agitateur à palettes V manœuvré de l'extérieur; la température de ce caustificateur est élevée au moyen d'un courant de vapeur circulant dans le serpentín SS';

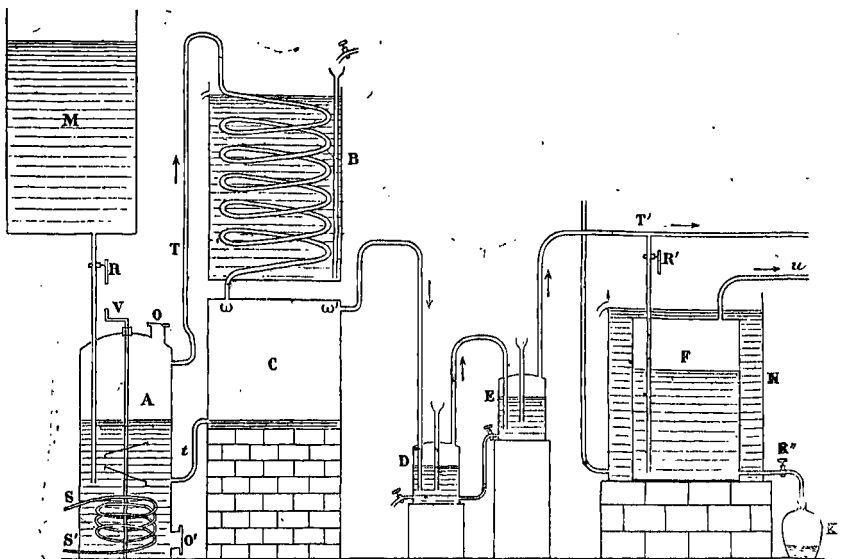
2° Un système d'épurateurs composé d'un serpentín refroidi B aboutissant à la partie supérieure d'une caisse en tôle C, de laquelle part un tube amenant les gaz à une série de laveurs en plomb D, E, analogues à des flacons de Woolf et contenant de la soude caustique;

(¹) Les gaz qui s'échappent de ce récipient contiennent encore de l'ammoniac; on les envoie dans une caisse en plomb, contenant de l'acide sulfurique qui transforme l'ammoniac en sulfate d'ammoniaque.

3° Un saturateur formé d'un vase cylindrique de tôle F, placé au milieu d'une cuve en bois H, où circule un courant d'eau froide.

Le fonctionnement de l'appareil est des plus simples : on introduit un lait de chaux au fond du caustificateur et, en ouvrant le robinet R, on fait arriver dans le récipient le carbonate d'ammonium

Fig. 60.



brut contenu dans le réservoir M. On ferme R et l'on chauffe par la vapeur le liquide de A ; l'ammoniac se dégage et s'échappe par le tube T, entraînant un peu d'eau et de carbonate d'ammonium ; ces deux derniers se condensent presque totalement dans le réfrigérant B et s'écoulent au fond de C, d'où le tube *t* les ramène dans le caustificateur. L'ammoniac sort par ω' et, en traversant la soude de D et E, le peu de carbonate d'ammonium qu'il a entraîné se transforme en ammoniac ; ce gaz s'échappe enfin par le tube T' qui le conduit à une série de saturateurs analogues à F ; le gaz qui n'est pas retenu en F passe par *u* à un deuxième récipient semblable, mais plus petit. Quand le liquide de F marque le degré aréométrique voulu, on ferme R' et l'on fait écouler la solution dans des touries K.

329. *Eaux ammoniacales.* — La houille est une variété de carbone qui renferme de 1 à 2 pour 100 d'azote. Sous l'influence de la chaleur, les produits azotés qu'elle contient se décomposent en

donnant du cyanogène, de l'azote libre et des sels ammoniacaux, dont les principaux sont le carbonate, le sulfure et le sulfo-cyanure.

La solution aqueuse de ces différents sels, séparée par décantation du goudron qui l'accompagne, est surtout traitée dans les usines à gaz pour en faire du sulfate d'ammonium; on y fabrique cependant aussi de l'ammoniaque en décomposant les sels par un lait de chaux dans un appareil différent de celui que nous avons décrit pour les eaux vannes, et qui a été imaginé par M. Mallet. Cet appareil, qui comprend comme parties essentielles des colonnes à plateaux analogues à celles utilisées pour l'alcool, est assez compliqué, en raison de la stabilité des produits, qui accompagnent les sels ammoniacaux de l'eau du gaz et qui ne se séparent que difficilement de l'ammoniac; sa description ne peut trouver place ici.

330. Impuretés et purification de l'ammoniaque du commerce. — Ce liquide peut renfermer, outre les sels contenus dans l'eau employée pour la dissolution, un peu de carbonate et de chlorure d'ammonium, ainsi que des traces de sels métalliques. Le carbonate d'ammonium se reconnaît en chauffant la solution avec de l'eau de chaux, qui donne un précipité de carbonate de calcium; le chlorure se reconnaît au précipité que fournit l'azotate d'argent après saturation du liquide par l'acide azotique; les sels métalliques à la coloration brune produite par l'acide sulfhydrique; enfin les sels contenus dans l'eau à ce que le liquide évaporé sur une lame de platine laisse un résidu solide.

On purifie cette solution en la mélangeant avec un peu de soude, chauffant le liquide dans un ballon et faisant passer le gaz dans un appareil de Woolf contenant de l'eau distillée. Les tubes abducteurs doivent plonger jusqu'au fond, la solution étant moins dense que l'eau pure.

331. Propriétés physiques. — L'ammoniac est un gaz incolore, d'une odeur vive et piquante et d'une saveur caustique. Sa densité par rapport à l'air, à 0° et à la pression de 76^{cm}, est 0,597; un litre d'ammoniac pèse 0^{gr},772 dans les mêmes conditions,

C'est le premier gaz qui ait été liquéfié : il le fut par van Marum; plus tard, Faraday réalisa cette liquéfaction, dans le tube qu'il a imaginé, en employant le chlorure d'argent ammoniacal : à 0°, il suffit d'une pression de 4^{atm} à 5^{atm}.

Le chlorure d'argent forme avec l'ammoniac deux combinaisons, ayant pour formules $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ et $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$, et ces deux corps solides sont facilement dissociables (63); sous la pression atmosphérique, le premier n'est stable que jusqu'à 20°, le second jusqu'à 68°. Or il résulte des expériences de Regnault qu'à 10° la tension de vapeur de l'ammoniac liquéfié est de 46,2^{mm} et, de celles

d'Isambert, que la tension de dissociation du composé $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ est de 4880^{mm} à 57° , tandis que la tension de dissociation du composé $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ n'atteint qu'à 103° la valeur de 4880^{mm} . Si donc l'on introduit le composé $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ dans l'une des branches du tube de Faraday, dont on élèvera progressivement la température, et que l'on maintienne l'autre à 10° , à partir de 57° , l'ammoniac, qui se sépare du chlorure ammoniacal, viendra prendre l'état liquide dans la branche froide, et il restera, dans l'autre branche, le chlorure $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$. La décomposition de ce dernier ne commencera qu'au-dessus de 103° et, si l'on maintient cette température, celui-ci se dédoublera complètement en ammoniac et chlorure d'argent. Par le refroidissement, le chlorure d'argent absorbera à nouveau l'ammoniac, et le tube sera prêt pour une expérience ultérieure.

L'ammoniac se liquéfie aussi facilement sous la pression atmosphérique, si on le fait arriver dans un tube refroidi à -40° . On obtient ainsi un liquide incolore très mobile, bouillant à -34° et se solidifiant à -75° .

L'ammoniac est un des gaz les plus solubles dans l'eau que l'on connaisse : 1^{lit} d'eau en dissout 1050^{lit} à 0° , et 727^{lit} à 15° . Cette grande solubilité peut être mise en évidence au moyen des mêmes expériences que pour l'acide chlorhydrique (rupture d'une éprouvette, jet d'eau dans l'ammoniac). La dissolution de l'ammoniac dans l'eau est accompagnée d'un dégagement de chaleur très notable, et il est nécessaire de refroidir le vase où on l'effectue, si l'on veut avoir une solution concentrée.

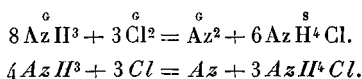
La solution ammoniacale laisse dégager tout le gaz qu'elle renferme lorsqu'on la chauffe ou qu'on l'abandonne à l'air. Soumise à l'action d'une basse température, elle laisse déposer des cristaux d'un hydrate $\text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$.

332. Propriétés chimiques. — L'ammoniac se décompose sous l'influence de la chaleur; mais, si l'on se borne à faire passer le gaz dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, la décomposition est loin d'être complète. Elle devient totale si le tube contient des fils de cuivre ou de fer, et l'on peut alors recueillir à l'extrémité du tube un mélange de 1 volume d'azote et de 3 volumes d'hydrogène. De plus, on observe que, dans ces conditions, les fils métalliques, dont le poids n'a pas varié, sont devenus cassants. On admet généralement que le métal a formé soit un azoture, soit un hydrure qui se

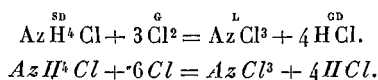
serait immédiatement détruit, et l'on attribue à ces combinaisons et décompositions successives la perte d'élasticité du métal.

Une série d'étincelles électriques décompose de même l'ammoniac en ses éléments; mais la décomposition n'est jamais totale, puisque, dans les mêmes conditions, l'hydrogène et l'azote se combinent pour donner de l'ammoniac (322).

Le chlore réagit vivement sur l'ammoniac. Le gaz ammoniac s'enflamme lorsqu'on le fait arriver, par un tube effilé, dans un flacon plein de chlore: il se forme de l'azote, et il se dépose du chlorure d'ammonium.



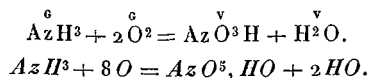
En présence de l'eau, la même réaction se produit, mais elle est moins vive, et il se forme en même temps une certaine quantité d'hypochlorite d'ammonium. Si le chlore est en excès, il réagit sur le chlorure d'ammonium tout d'abord formé et donne alors naissance à un corps très détonant, le chlorure d'azote AzCl^3 .



Le brome agit comme le chlore, et l'iode donne, avec une solution aqueuse d'ammoniacque, une matière pulvérulente noire explosive, l'iodure d'azote, dont on connaît mal la composition et qui renferme probablement de l'azote, de l'iode et de l'hydrogène.

L'ammoniac ne brûle pas dans l'air; une bougie allumée s'éteint quand on la plonge dans ce gaz, mais on peut enflammer l'ammoniac dans l'oxygène pur: un mélange de volumes égaux d'ammoniac et d'oxygène détone avec une extrême violence. Les produits de la combustion sont de l'azote et de l'eau, accompagnés de petites quantités d'azotite et d'azotate d'ammonium. $2 \text{AzH}^3 + 3 \text{O} = 3 \text{H}^2 \text{O} + 2 \text{Az}$

A température peu élevée, l'ammoniac peut aussi s'oxyder si l'on fait intervenir certaines substances étrangères: ainsi, un mélange d'ammoniac et d'oxygène donne de l'acide azotique, quand on le fait passer sur de la mousse de platine légèrement chauffée.



Une oxydation semblable de l'ammoniac se produit aussi à froid,

en présence du cuivre (319). Enfin, il résulte des expériences de MM. Schlœsing et Müntz que, dans le sol et sous l'influence de ferments particuliers, l'ammoniaque s'oxyde et se transforme en azotates (333).

L'ozone oxyde immédiatement l'ammoniac : en versant quelques gouttes d'ammoniaque dans un flacon rempli d'ozone, on voit apparaître des fumées blanches d'azotite et d'azotate d'ammonium.

A la température du rouge, le carbone décompose l'ammoniac : il y a formation d'hydrogène et de cyanure d'ammonium (495)

L'ammoniac sec réagit sur le potassium en donnant les composés AzH^2K et AzK^3 ; le sodium se comporte de même.

Il s'unit directement aux hydracides pour donner des sels; avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, la combinaison a lieu à volumes égaux. Il s'unit aussi aux anhydrides et, en particulier, aux anhydrides carbonique et sulfurique; mais les composés qui en résultent ne présentent pas *immédiatement*, lorsqu'on les met au contact de l'eau, les caractères de l'acide et de la base : ainsi, le dérivé sulfurique, ou *sulfamate d'ammonium*, ne précipite pas le chlorure de baryum; il en est de même du *carbamate d'ammonium*.

Sous l'influence de la chaleur, l'ammoniac réduit la plupart des oxydes métalliques et l'azote se dégage (318); cependant, avec les oxydes des métaux de la dernière section, le métal peut s'unir à l'azote et donner un azoture. x

Un grand nombre de sels, en particulier les chlorures anhydres, ont la propriété de se combiner avec l'ammoniac : le chlorure d'argent peut absorber jusqu'à 300 fois son volume de ce gaz, et donne les deux composés $AgCl, 3AzH^3$ et $2AgCl, 3AzH^3$; le chlorure de calcium en absorbe 120 fois son volume et forme soit $CaCl^2, 8AzH^3$, soit $CaCl^2. 4AzH^3$.

En présence de l'eau, l'ammoniac joue le rôle d'une base comparable à la potasse ou à la soude. L'ammoniaque ramène au bleu la teinture de tournesol, elle neutralise les acides les plus énergiques et déplace les bases de leurs combinaisons salines.

^h 333. **Nitrification.** — L'azote est un élément indispensable au développement de l'homme et des animaux; mais ceux-ci ne peuvent l'assimiler que par l'intermédiaire des végétaux, qui l'empruntent eux-mêmes au sol sous forme d'azotates.

Les azotates ne préexistent pas dans le sol; ils proviennent de la *nitrification* de l'ammoniaque. Nous avons déjà vu se produire l'oxydation de l'am-

moniac sous l'influence de la mousse de platine (332); mais, dans le sol, la formation des azotates n'est pas due à une action de ce genre; c'est un acte physiologique, résultant de la présence de microorganismes auxquels on donne le nom de *ferments*. Ce fait important a été mis en évidence par MM. Schlœsing et Müntz.

Si l'on remplit un long tube avec un mélange de sable calciné et de carbonate de calcium, puis que l'on fasse filtrer lentement sur la masse une eau d'égout ammoniacale, on constate que, dans les premiers jours, le liquide recueilli à l'extrémité inférieure conserve sa teneur en ammoniaque; mais, après quelques jours, l'azotate de calcium apparaît, sa proportion augmente, et bientôt le liquide qui s'écoule ne renferme plus traces d'ammoniaque. Ce retard dans le phénomène de la nitrification indique bien l'intervention d'un ferment, qui a besoin du temps pour se développer. Mais, pour mieux mettre encore ce fait en évidence, MM. Schlœsing et Müntz ont fait arriver sur le filtre des vapeurs de chloroforme; sous l'influence de ce puissant anesthésique l'activité des ferments est suspendue et la nitrification s'arrête; on arrive au même résultat en portant le filtre à 110°, température à laquelle les germes sont détruits.

Des recherches ultérieures ont prouvé que la formation des azotates était précédée de celle des azotites et que la production de chacun de ces composés résultait de l'action de ferments particuliers qui ont pu être isolés; le ferment *nitreux* transforme l'ammoniaque en azotites, et c'est un autre ferment, le ferment *nitrique*, qui donne naissance aux azotates.

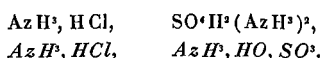
Le phénomène de la nitrification se rattache ainsi aux admirables travaux de M. Pasteur.

334. Cycle de l'azote dans la Nature. — Les transformations variées que subit l'azote dans la Nature forment un cycle fermé.

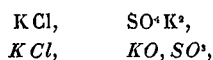
Les composés organiques azotés, tels que les albuminoïdes, que l'on rencontre dans le corps des animaux, ne tardent pas à se putréfier sitôt que la vie, qui a présidé à leur synthèse, les abandonne; cette putréfaction donne lieu à la mise en liberté d'ammoniaque. L'ammoniaque, sous les influences successives du ferment nitreux et du ferment nitrique, se convertit en azotates, qui servent à la nourriture des végétaux. Cet acte physiologique transforme les azotates en matières azotées plus complexes qui, à leur tour, absorbées par les animaux, subissent de nouvelles transformations et nous ramènent ainsi au point de départ.

Mais, pour que les animaux puissent se renouveler indéfiniment, en entretenant la vie sur la Terre, il faut que, dans ce cycle, il n'y ait pas de pertes d'azote ou que, tout au moins, ces pertes soient réparées. Or, il y a perte de petites quantités d'azote *libre* dans la putréfaction, dans la respiration, dans la nitrification; il est donc nécessaire qu'il se produise une rentrée d'azote dans le cycle. Cette rentrée se produit de plusieurs manières: elle a lieu accidentellement, sous forme d'azotite d'ammonium, pendant les orages, et peut-être d'une façon continue sous l'influence de l'électricité atmosphérique. Enfin, et c'est là le fait le plus important, les plantes désignées sous le nom de *Légumineuses* ont la singulière propriété de s'assimiler l'azote libre sous l'influence d'un microorganisme qui se développe sur leurs racines.

333. **Théorie de l'ammonium.** — Quand on met l'ammoniac en présence d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique, on constate qu'il y a union du gaz et de l'acide avec formation de composés auxquels on est naturellement conduit à donner les formules



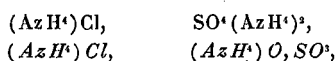
Dans les mêmes conditions, la potasse et la soude fournissent des composés qui, pour la première, sont représentés par les formules



et doivent être considérés comme résultant de la combinaison de l'acide et de la base avec élimination d'eau.

Le chlorhydrate d'ammoniaque et le chlorure de potassium, le sulfate d'ammoniaque et le sulfate de potassium présentent les plus grandes analogies : les deux chlorures sont isomorphes; il en est de même des deux sulfates. Le sulfate de potassium s'unit au sulfate d'aluminium pour former un alun et le sulfate d'ammoniaque se comporte de même; l'alun potassique et l'alun ammoniacal sont isomorphes. Cependant les formules des sels ammoniacaux ne sont nullement comparables à celles des sels de potassium; ce serait là une exception à la loi de Mitscherlich : *Les composés isomorphes ont une composition chimique semblable.*

C'est pour faire disparaître cette anomalie qu'en 1816, Ampère, s'appuyant sur des expériences de Seebeck et de Davy, proposa d'admettre, dans les sels ammoniacaux, l'existence d'un composé d'azote et d'hydrogène AzH^4 , qui présenterait, vis-à-vis du potassium, des analogies du même genre que celles que l'on observe entre le cyanogène et le chlore; c'est à ce métal hypothétique que Davy avait donné le nom d'*ammonium*. Dans cette hypothèse, les formules du chlorhydrate et du sulfate d'ammoniaque deviennent

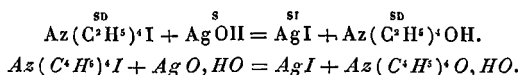


et la solution d'ammoniaque doit être considérée comme renfermant un oxyde $(\text{AzH}^4)\text{OH}$, analogue à la potasse KOH . Cette hypothèse conduit à donner aux sels ammoniacaux les noms de *chlorure d'ammonium*, *sulfate d'ammonium*, etc.

Il était bien naturel de chercher à isoler l'ammonium et son oxyde. Déjà Davy, qui venait de découvrir les métaux alcalins, avait soumis à l'action du courant électrique un morceau de chlorhydrate d'ammoniaque humide portant une cavité remplie de mercure; en mettant celui-ci en communication avec le pôle négatif d'une pile, il avait vu le métal changer d'aspect et avait conclu à la formation d'un amalgame d'ammonium. Il essaya d'en retirer l'ammonium par la distillation, à l'abri de l'air, mais ne put obtenir que du mercure, de l'hydrogène et de l'ammoniac. D'ailleurs il obtint ce même amalgame beaucoup plus facilement, et sous forme d'une masse butyreuse, en mettant une solution concentrée de chlorure d'ammonium au contact de l'amalgame de sodium.

L'hydrogène et l'ammoniac, que laisse dégager l'amalgame d'ammonium, sont dans le rapport de 2^{vol} à 4^{vol}, qui correspond à la formule AzH⁴; mais, dans l'amalgame, les deux gaz sont-ils combinés ou simplement mélangés? C'est là une question qui n'est pas encore résolue d'une manière définitive. Cependant la formation de cet amalgame est déjà un puissant argument en faveur de la théorie de l'ammonium.

Du reste, si l'on n'a isolé ni l'ammonium, ni son oxyde, il y a encore d'autres faits qui plaident en faveur de l'ammonium. L'ammoniac est le type d'une série de corps que l'on étudie en Chimie organique, sous le nom d'*amines*, et qui peuvent être considérés comme dérivant de l'ammoniac, par la substitution à l'hydrogène de certains groupements hydrocarbonés (CH³ ou *méthyle*, C²H⁵ ou *éthyle*, etc.). La triéthylamine Az(C²H⁵)³, qui possède des propriétés tout à fait comparables à celles de l'ammoniac, peut, comme lui, se combiner à l'iodure d'éthyle C²H⁵I, pour donner le composé Az(C²H⁵)⁴I, ou iodure de tétréthylammonium. Celui-ci, se comportant en cela comme l'iodure d'ammonium, est décomposé par l'oxyde d'argent, avec formation d'iodure d'argent et d'un composé oxygéné, l'hydrate de tétréthylammonium.

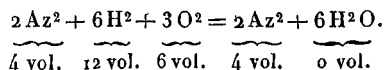


Cet hydrate, que l'on doit alors regarder comme l'oxyde d'ammonium, dans lequel chaque atome d'hydrogène aurait été remplacé par le radical C²H⁵, présente les analogies les plus frappantes avec la potasse : comme elle, il forme des plaques blanches, déliquescentes, caustiques; sa solution précipite les oxydes de leurs sels et saponifie les corps gras.

Tous ces faits apportent un appui sérieux à la théorie de l'ammonium, qui est presque universellement admise aujourd'hui.

336. Composition. — C'est Berthollet qui, le premier, a déterminé d'une manière exacte les proportions suivant lesquelles l'azote et l'hydrogène sont unis dans l'ammoniac. Après avoir fait remarquer que la combustion immédiate de l'ammoniac conduit à un nombre trop fort pour l'hydrogène, par suite d'une combinaison partielle de l'azote avec l'oxygène, il s'est arrêté au procédé expérimental suivant.

L'ammoniac était d'abord soumis à l'action d'une série d'étincelles électriques pour le décomposer en ses éléments; le volume du mélange devenait double du volume primitif et, par suite, l'azote et l'hydrogène étaient unis avec condensation de moitié. Pour déterminer le rapport de l'azote à l'hydrogène, Berthollet eut recours à la combustion eudiométrique; la réaction est la suivante :



Si l'on part de 100^{cc} d'ammoniac, le mélange d'azote et d'hydrogène occupe 200^{cc}; on y ajoute 100^{cc}, c'est-à-dire un excès d'oxygène; après passage de l'étincelle, le résidu gazeux est de 75^{cc} et se réduit à 50^{cc} d'azote par contact avec un bâton de phosphore. Sur les 100^{cc} d'oxygène, 75^{cc} seulement ont donc été employés pour former de l'eau; mais ceux-ci exigent un volume double d'hydrogène: donc, dans les 200^{cc} du mélange d'azote et d'hydrogène, il y avait 50^{cc} d'azote et 150^{cc} d'hydrogène; la formule de l'ammoniac sera AzH^3 .

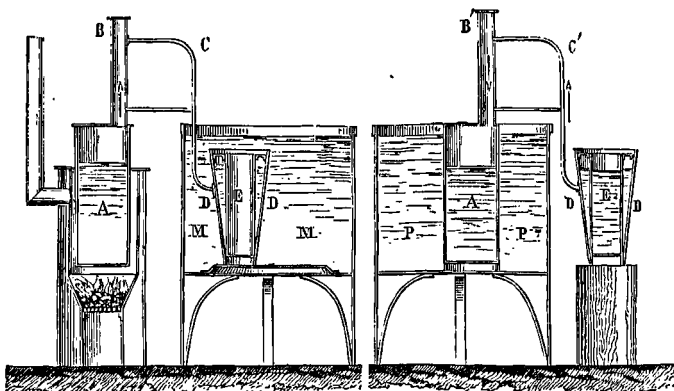
337. **Caractères de l'ammoniac et des sels ammoniacaux.** — A l'état gazeux, l'ammoniac se reconnaît à son odeur pénétrante, à ce qu'il ramène au bleu un papier rouge de tournesol et à la propriété qu'il possède de donner des fumées blanches de chlorure d'ammonium, lorsqu'on le met en présence d'une baguette de verre trempée dans l'acide chlorhydrique.

La reconnaissance d'un sel se ramène facilement à celle de l'ammoniac; il suffit d'y ajouter de la potasse et de chauffer pour mettre le gaz en liberté.

Enfin des traces d'ammoniac ou de sels ammoniacaux peuvent être mises en évidence au moyen du réactif de Nessler; ce réactif s'obtient en ajoutant un peu de potasse à une solution d'iodure mercurique dans l'iodure de potassium. Ce liquide incolore prend une coloration jaune lorsqu'on y verse des traces d'ammoniaque ou d'un de ses sels, et fournit un précipité rouge brun ($AzHg^2I$), si la quantité de sel est un peu plus forte.

338. **Usages.** — Indépendamment de l'usage fréquent que l'on fait, dans les laboratoires, de la solution d'ammoniaque pour précipiter les oxydes métalliques, on consomme de grandes quantités d'ammoniaque, à l'état de sulfate,

Fig. 6r.

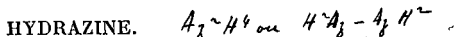


comme engrais artificiel, et, plus encore, à l'état de carbonate acide, pour la fabrication du carbonate de sodium par le procédé Solvay.

L'ammoniac liquéfié est employé, comme l'anhydride sulfureux liquide,

pour la production industrielle des basses températures (machines frigorifiques).

On utilise aussi la solution ammoniacale pour fabriquer la glace artificielle; M. Carré a imaginé un petit appareil qui permet d'obtenir facilement 1^{re} ou 2^{es} de glace au moyen de cette solution. Il se compose (*fig. 61*) de deux vases de tôle reliés l'un à l'autre, dont l'un A contient l'ammoniaque, et l'autre DD forme un manchon qui peut recevoir un vase E, renfermant l'eau à congeler. On chauffe l'ammoniaque, le gaz se dégage et vient se liquéfier dans le vase D, qui est refroidi par l'eau contenue dans le récipient M; quand tout le gaz est condensé, on plonge A dans un baquet d'eau froide P; l'eau absorbe à nouveau l'ammoniac, et la vaporisation de ce liquide absorbant une grande quantité de chaleur, l'eau de E se solidifie.



339. L'hydrazine ou diamidogène s'obtient par décomposition de son sulfate $SO^4 Az^2 H^6$, au moyen d'une solution de soude. $SO^4 H^2 Az^2 H^4 + NaOH = A_2 \sim H^4$.

C'est un gaz fort soluble dans l'eau, et qui affecte douloureusement les muqueuses du nez et de la gorge. L'hydrazine est une base énergique bleuisant le tournesol rouge et formant des sels bien cristallisés. C'est aussi un puissant réducteur, précipitant l'argent d'une solution ammoniacale d'un sel de ce métal et donnant, avec le sulfate cuivrique, un précipité jaune d'oxyde cuivreux.

ACIDE AZOTHYDRIQUE.

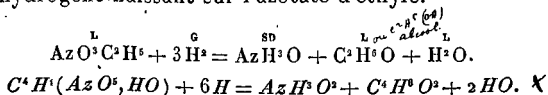
340. L'acide azothydrique, découvert, comme l'hydrazine, par M. Curcius, se prépare au moyen de l'azoture d'argent $AgAz^3$, que l'on chauffe avec de l'acide sulfurique étendu. $Az^3 Ag^3 + 5 O^2 H^2 = A_2^3 H^4 + 5 O^2 H A g$

Cet acide est un corps gazeux, d'une odeur très pénétrante et provoquant la toux. Il est très soluble dans l'eau, et sa solution présente beaucoup d'analogies avec l'acide chlorhydrique; elle donne à la distillation un acide de concentration constante. Même très diluée, cette solution dégage de l'hydrogène au contact du fer, du zinc et du cuivre.

Le sel d'argent, qui se forme par l'action de l'acide azothydrique sur l'azotate d'argent, a le même aspect que le chlorure de ce métal; il s'en distingue parce qu'il ne noircit pas à la lumière et qu'il est très explosif.

(AzH) HYDROXYLAMINE

341. L'hydroxylamine, ou oxyammoniac, a été découverte par Lossen en faisant agir l'hydrogène naissant sur l'azotate d'éthyle.



Elle se forme aussi par l'action de l'hydrogène naissant sur le bioxyde d'azote

L'hydroxylamine est un corps solide inodore; elle est très soluble dans l'eau et sa solution présente une réaction fortement alcaline. C'est un réducteur énergétique; elle précipite le mercure, l'argent et l'or de leurs sels, ainsi que l'oxyde cuivreux du sulfate cuivrique.

Les sels de cette base sont cristallisables et se décomposent sous l'action de la chaleur; l'azotate fournit ainsi du bioxyde d'azote.

AIR.

342. Propriétés. — Sous une faible épaisseur, l'air ⁽¹⁾ est incolore; en grande masse, il paraît jaune par transmission et bleu par réflexion; nous ne lui connaissons, naturellement, ni odeur ni saveur. Des expériences de Regnault, il résulte que, à Paris, à 60^m. au-dessus du niveau de la mer, à la température de 0° et sous la pression de 76^{cm}, un litre d'air pèse 1^{gr}, 293187, valeur qui conduit au nombre 1, 292743 pour le poids du litre d'air, au niveau de la mer et sous la latitude de 45°. A la température t , sous la pression H , à la latitude λ , à l'altitude h , le rayon de la Terre étant R , le poids du litre d'air sera donné par l'expression

$$1^{\text{gr}}, 292743 \frac{H}{76(1 + 0,00367t)} (1 - 0,00265 \cos 2\lambda) \left(1 - \frac{2h}{R}\right).$$

Quant aux propriétés chimiques de l'air, elles tiennent à la fois de celles de l'azote et de celles de l'oxygène puisque, comme nous allons le voir, l'air n'est qu'un mélange de ces deux gaz; seulement l'action comburante de l'oxygène s'y trouve notablement amoindrie par la présence de l'azote.

343. Premières recherches relatives à la composition de l'air. — La démonstration de ce fait que l'air n'est pas un corps simple, mais un mélange de deux gaz, l'oxygène et l'azote, représente le début de la Chimie actuelle; cette découverte fut faite presque simultanément, en 1775, par Lavoisier en France, et par Scheele en Suède.

Lavoisier eut recours à la propriété que possède le mercure de se combiner à l'oxygène à une température voisine de celle de son ébullition. Le mercure était placé dans un ballon dont le col, deux fois recourbé, s'engageait dans une cloche pleine d'air, reposant sur la cuve à mercure. La température, la pression et le volume de ce gaz ayant été notés, le mercure contenu dans le ballon y fut maintenu pendant douze jours à l'ébullition. Après refroidissement, le mercure était recouvert, dans le ballon, d'oxyde rouge (précipité

(1) Le mot *air*, employé jusqu'au commencement de ce siècle avec la signification que nous attribuons actuellement au mot *gaz*, ne s'applique plus aujourd'hui qu'à la masse gazeuse qui entoure le globe terrestre.

per se), et le volume gazeux restant ne représentait que les $\frac{43}{60}$ du volume primitif, soit environ $\frac{6}{7}$; ce gaz était impropre à la respiration et à la combustion. Quant à l'oxyde, il fut introduit dans une cornue et décomposé par la chaleur; on recueillit ainsi $\frac{1}{7}$ de gaz *éminemment respirable* qui, mélangé aux $\frac{6}{7}$ formant le résidu de la calcination, constituait un gaz ayant les mêmes propriétés que l'air primitif.

Lavoisier se rendait parfaitement compte que cette expérience n'était qu'une analyse *qualitative*, car il avait reconnu que l'oxygène n'était jamais totalement absorbé par le mercure; la combinaison des deux corps est, en effet, limitée par la réaction inverse.

Scheele absorbait l'oxygène de l'air au moyen des sulfures alcalins, mais son expérience était moins concluante, parce que l'hyposulfite formé n'était pas susceptible de laisser dégager l'oxygène; d'ailleurs les nombres auxquels il est arrivé sont aussi inexacts, car la solution de sulfure employée, préalablement privée de gaz par ébullition, se saturait d'azote au contact de l'air soumis à l'expérience, de sorte que l'on observait une diminution de volume trop grande, et que la valeur trouvée pour l'oxygène était trop forte.

Dès que les résultats des expériences de Lavoisier et de Scheele furent connus, on entreprit un grand nombre d'analyses dans le but de déterminer les proportions des deux gaz contenus dans l'air. La méthode employée alors avait été imaginée par Priestley, et consistait à absorber l'oxygène au moyen du bioxyde d'azote; mais les résultats obtenus par les divers expérimentateurs étaient si différents que l'on regardait alors la composition de l'air comme variable avec les saisons et avec les endroits où ce gaz avait été puisé. Cette opinion était si généralement admise que tous les instruments pouvant servir à déterminer la composition de l'air étaient appelés *eudiomètres* (*εὐδία*, beau temps; *μέτρον*, mesure), nom réservé exclusivement aujourd'hui aux appareils permettant d'enflammer un mélange gazeux, à l'aide d'une étincelle électrique.

C'est à Cavendish que revient l'honneur d'avoir réfuté cette erreur (1) et, en 1783, il écrivait : « Pendant la dernière moitié de l'année 1781, j'ai analysé l'air pendant soixante jours différents pour trouver s'il était plus phlogistique à une époque qu'à une autre, mais je n'ai pu observer aucune différence, bien que le vent et le temps eussent été très variables pendant les différents jours. La quantité d'air pur contenu dans l'air commun est égale à $\frac{1}{8}$. » Si l'on convertit cette dernière fraction en fraction décimale, on trouve le nombre 0,125, qui est précisément celui auquel conduisent les expériences de Dumas et Boussingault.

344. Analyse de l'air. — La détermination exacte des proportions d'azote et d'oxygène contenus dans l'air a été effectuée par bien des méthodes différentes, mais qui consistent toutes à absorber l'oxygène et à mesurer l'azote restant. Les absorbants de l'oxygène qui peuvent être utilisés dans ces analyses sont : le phosphore, en

(1) *Philosophical Transactions*, p. 126; 1783.

opérant soit à froid, soit à chaud, et maintenant le contact jusqu'à ce que le phosphore cesse d'être lumineux dans l'obscurité; l'acide pyrogallique, en présence de la potasse; l'hydrogène; le cuivre. Nous ne décrirons ici que celles de ces méthodes d'analyse qui présentent le plus grand degré de précision.

345. *Méthode de Dumas et Boussingault.* — En raison des incertitudes qui régnaient à cette époque (1841) sur les divers coefficients des gaz, ces deux savants ont cherché une méthode qui fût absolument indépendante des chiffres admis jusqu'alors pour les densités de l'oxygène et de l'azote, et qui ne reposât sur la connaissance de la composition d'aucune substance antérieurement analysée.

Le principe de la méthode est le suivant : on fait passer de l'air sur du cuivre chauffé au rouge, qui absorbe l'oxygène et subit une augmentation de poids égale au poids de ce gaz; l'azote est recueilli dans un ballon vide : son poids est égal à l'augmentation de poids de ce ballon.

L'air, comme nous le verrons, renferme, outre l'azote et l'oxygène, de petites quantités de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique qui devaient tout d'abord être éliminés; l'acide sulfurique et la potasse étaient employés dans ce but, et l'appareil présentait alors la disposition suivante.

L'air, puisé en dehors du laboratoire, était amené par un tube X (*fig.* 62) à un tube de Liebig L, renfermant une solution concentrée de potasse; puis il traversait une série de tubes en U, dont les deux premiers TT contenaient de la pierre ponce humectée d'une solution de potasse, et les deux autres T'T' des morceaux de potasse caustique; l'air passait ensuite dans un nouveau tube de Liebig L' rempli d'acide sulfurique, et enfin dans deux tubes T''T'', renfermant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré.

L'air, dépouillé de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau, arrivait à l'appareil analytique proprement dit. Celui-ci se composait d'un tube en verre vert peu fusible CC' et d'un ballon en verre B. Le tube était rempli de tournure de cuivre (1), et l'on y adaptait deux robinets *r* et *r'* permettant d'y faire le vide. Le ballon avait

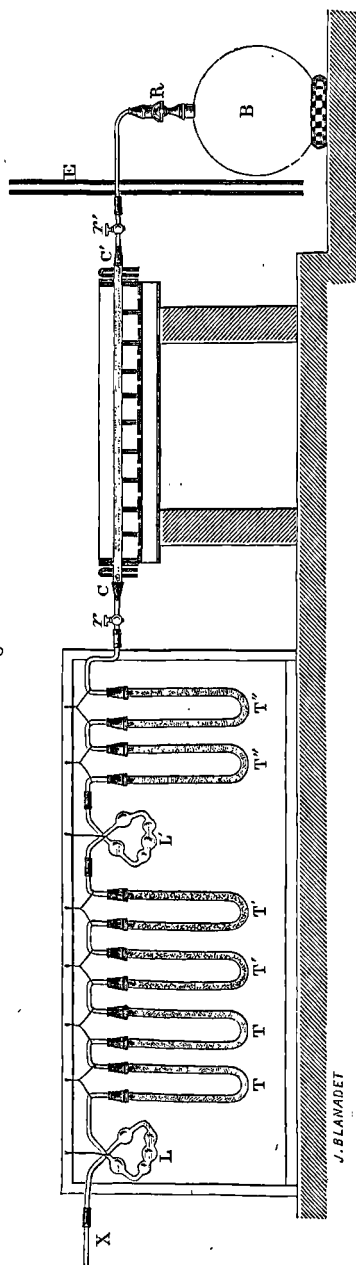
(1) Cette tournure était obtenue en prenant la tournure du commerce, que l'on chauffait au rouge pour l'oxyder, et détruire en même temps les matières grasses qui étaient à sa surface; l'oxyde, brisé en petits fragments, était ensuite réduit par l'hydrogène. Ce métal, un peu poreux, fixe beaucoup mieux l'oxygène que celui du commerce.

une dizaine de litres de capacité et portait un robinet à cadran R, avec lequel on pouvait régler facilement la vitesse d'écoulement du gaz. Un écran E préservait le ballon du rayonnement du fourneau qui servait à chauffer le tube CC'.

Pour effectuer une analyse, on commençait par faire le vide dans le ballon B, et l'on en déterminait le poids P; la même opération, répétée sur le tube CC', vide d'air, mais rempli de cuivre, donnait un poids p . Le ballon et le tube étant réunis aux tubes desséchants, on chauffait le cuivre au rouge et l'on ouvrait les robinets r et r' , puis, au bout de quelques minutes, le robinet R, que l'on réglait de manière à ne pas laisser rentrer l'air trop rapidement.

L'air pénétrait dans l'appareil, abandonnait son oxygène dans le tube à cuivre, et l'azote pur était recueilli dans le ballon B. Quand celui-ci était plein ou à peu près (ce que l'on reconnaissait à la manière dont l'air traversait les tubes de Liebig), on fermait tous les robinets et on laissait refroidir. On pesait ensuite séparément le ballon et le tube, tous deux pleins d'azote. Soient P' le poids du ballon et p' celui du tube : $P' - P$ représentait le poids de l'azote renfermé dans le ballon et $p' - p$ la somme des poids de l'oxygène

Fig. 62.



contenu dans l'air soumis à l'expérience, et de l'azote dont le tube CC' restait rempli.

Pour déterminer le poids de l'oxygène fixé par le cuivre, on faisait à nouveau le vide dans le tube et l'on en reprenait le poids p'' : $p'' - p$ était le poids cherché, tandis que $p' - p''$ représentait celui de l'azote qui remplissait le tube. Le poids total d'azote était donc $P' - P + p' - p''$. La moyenne d'un grand nombre d'expériences, effectuées avec cet appareil, a fourni à Dumas et à Boussingault, pour le rapport du poids de l'oxygène à celui de l'azote, la valeur

$$\frac{p'' - p}{P' - P + p' - p''} = \frac{23010}{76990}.$$

De cette analyse de l'air en poids, Dumas et Boussingault ont déduit la composition en volumes. Si l'on désigne par V et V' les volumes de l'oxygène et de l'azote, mesurés à 0° et à 76^{cm} , on a

$$\begin{aligned} 2301 &= V \times 1,1056 \times 1,293, \\ 7699 &= V' \times 0,9714 \times 1,293. \end{aligned}$$

On en déduit

$$\frac{V}{V'} = \frac{2301 \times 0,9714}{7699 \times 1,1056} = \frac{2081}{7919}.$$

Ainsi, *en poids*, l'air est très sensiblement formé de 23 parties d'oxygène et de 77 d'azote; *en volumes*, de 20,8 d'oxygène et de 79,2 d'azote.

Mais, pour que l'on pût compter d'une manière absolue sur l'exactitude de ces résultats, Dumas et Boussingault avaient dû prendre un certain nombre de précautions, qu'il nous reste à indiquer.

Toutes les pesées subissaient, par le calcul, la correction de la poussée de l'air.

L'air ne devait pas pénétrer trop vite dans l'appareil : les tubes de Liebig permettaient de se rendre compte de la vitesse du courant gazeux, réglé par l'ouverture du robinet R; dans toutes les expériences, cette vitesse était telle qu'une assez grande portion de la colonne de cuivre restait à l'état métallique du côté C'. De cette façon, on ne pouvait craindre que de l'oxygène pénétrât dans le ballon, et, d'ailleurs, Dumas et Boussingault s'étaient assurés qu'avec une vitesse trois fois plus grande que celle qu'ils avaient adoptée, le gaz s'échappant du robinet r' ne produisait pas la moindre coloration, quand on le faisait passer dans une solution ammoniacale incolore de chlorure cuivreux.

Enfin, de ces causes d'erreurs, celle qui aurait exercé la plus grande influence sur les résultats serait provenue de la présence d'une petite

quantité d'eau dans le cuivre employé, laquelle eût été entraînée dans le ballon B. Pour s'en préserver, le tube CC' était d'abord disposé dans l'appareil avec un ballon semblable à B, tous deux vides d'air, mais non pesés, et, dans le tube chauffé au rouge, on faisait passer quelques litres d'air assez lentement pour n'oxyder que 2^{cm} ou 3^{cm} de cuivre : la vapeur d'eau se trouvait ainsi entraînée. Après refroidissement du tube, on y faisait le vide, on en déterminait le poids p , et l'on s'en servait immédiatement pour l'analyse.

346. *Méthode de M. Leduc.* — Malgré toutes les précautions prises par Dumas et Boussingault dans l'analyse de l'air, cette méthode comporte cependant une cause d'erreur qui a été signalée par M. Leduc. Le cuivre réduit par l'hydrogène retient toujours une certaine quantité de ce gaz à l'état d'hydrure dissociable. Il en résulte que, dans l'expérience précédente, l'azote entraîne avec lui dans le ballon un peu d'hydrogène et aussi de la vapeur d'eau provenant de l'oxydation de l'hydrure par l'oxygène de l'air ; on trouve ainsi, pour l'azote, un poids trop fort.

Pour déterminer la composition de l'air en poids, M. Leduc évalue l'augmentation de poids qu'éprouvent des bâtons de phosphore au contact d'un poids connu d'air sec.

On remplit d'azote un ballon dont le col porte un robinet de verre à large canal et l'on y introduit des bâtons de phosphore. Le peu d'eau que le phosphore entraîne est absorbé par l'anhydride phosphoreux qui se forme aux dépens de la petite quantité d'air qui pénètre en même temps que le phosphore. Quand ce peu d'oxygène a été absorbé par le phosphore, on fait le vide avec une machine à mercure qui permet d'atteindre une pression de 0^{mm},1, puis on tare le ballon au moyen d'un ballon compensateur.

Le ballon est alors mis en communication avec l'atmosphère par l'intermédiaire de tubes à potasse et à anhydride phosphorique pour y laisser rentrer l'air très lentement. Lorsqu'il est rempli, on le reporte sur la balance : la différence entre cette deuxième pesée et la première donne le poids de l'air sur lequel on opère. On abandonne le ballon à lui-même jusqu'à ce que tout l'oxygène soit absorbé par le phosphore (396), puis on y fait le vide jusqu'à la pression de 0^{mm},1 et on le porte à nouveau sur la balance : la différence entre cette troisième pesée et la première donne le poids de l'oxygène fixé par le phosphore.

Ces expériences ont fourni pour la composition de l'air en poids les nombres 23,23 pour l'oxygène et 76,77 pour l'azote, ce qui conduit, pour la composition en volumes, aux nombres 21,02 et 78,98.

347. *Méthode eudiométrique.* — Les méthodes précédentes exigent une installation assez compliquée ; elles sont longues et ne peuvent, par conséquent, convenir pour des analyses courantes de l'air atmosphérique : le procédé eudiométrique, d'une exécution beaucoup plus facile, est généralement employé dans ce cas. Il repose sur

ce fait qu'une étincelle électrique, jaillissant dans un mélange d'hydrogène et d'oxygène, détermine la combinaison des deux gaz dans la proportion de deux volumes du premier pour un volume du second et que le volume de l'eau formée est, à la température ambiante, négligeable par rapport à celui des gaz qui lui ont donné naissance; le tiers de la diminution de volume représente donc le volume de l'oxygène.

De Humboldt et Gay-Lussac sont les premiers qui aient obtenu des résultats très approchés par cette méthode : en mettant dans l'eudiomètre 200^{vol} d'air atmosphérique et 200^{vol} d'hydrogène, puis faisant passer l'étincelle, ils observèrent une diminution égale à 126^{vol}, dont le tiers, ou 42^{vol}, représentait l'oxygène de l'air. Ces chiffres ne peuvent être absolument exacts, d'abord parce que l'appareil employé était l'eudiomètre à eau de Volta et ensuite parce que l'anhydride carbonique contenu dans l'air est ramené par l'hydrogène à l'état d'oxyde de carbone, qui occupe le même volume que ce dernier, et que la diminution totale observée se trouve alors augmentée du volume de l'anhydride carbonique. Pour ces raisons, Bunsen a repris ces analyses en employant un eudiomètre à mercure et éliminant préalablement l'anhydride carbonique au moyen de la potasse. La moyenne de ses expériences a fourni, pour la composition de l'air en volumes : 20,96 d'oxygène et 79,04 d'azote (1).

348. MÉTHODE DE REGNAULT ET REISET. — Dans la méthode de Bunsen et, d'une manière générale, dans tous les procédés du même genre, l'exactitude des déterminations repose entièrement sur les instruments de mesure employés. Or, la graduation d'un tube en parties d'égal volume est une opération très délicate, dont il est difficile de répondre; c'est pour remédier à cette cause d'erreur, que Regnault et Reiset ont imaginé un appareil eudiométrique, dans lequel les mesures de volumes sont remplacées par des mesures de pressions.

L'appareil de Regnault et Reiset (*fig.* 63) se compose de deux parties qui peuvent être réunies ou séparées à volonté : le *mesureur*, où le gaz est amené pour en déterminer la pression sous un volume *fixe* et le *tube laboratoire*, dans lequel l'air est dépouillé de l'anhydride carbonique (2).

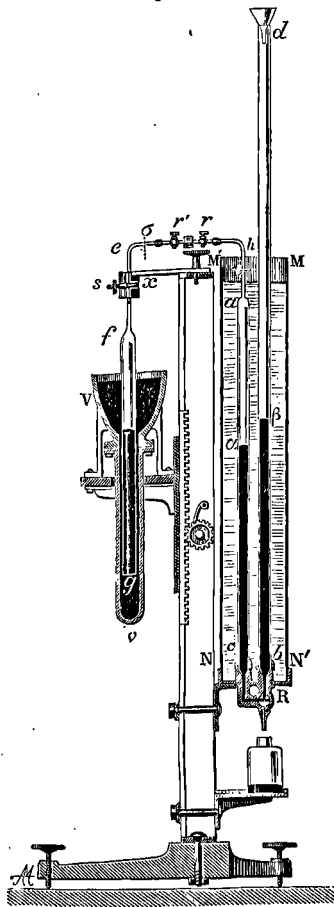
Le mesureur est un tube de verre *ac* divisé en millimètres et relié par le haut à un tube capillaire *ah* portant un robinet *r*; il forme la petite branche

(1) Dans ces expériences, il était indispensable que tous les gaz fussent mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression ou ramenés par le calcul à ces conditions identiques. Pour ne pas avoir à tenir compte de la vapeur d'eau formée après le passage de l'étincelle, toutes les lectures étaient effectuées sur des gaz saturés de vapeur d'eau.

(2) Si l'appareil était utilisé pour l'analyse d'un mélange gazeux quelconque, le tube laboratoire servirait à mettre le gaz en présence des différents liquides absorbants.

d'un manomètre à air libre comme ceux des appareils de Regnault pour l'étude de la dilatation des gaz. Cet appareil manométrique est entouré d'un

Fig. 63.



manchon de verre $MM'NN'$ rempli d'eau, maintenue à une température constante. Le tout est porté par un pied en fonte muni de vis calantes, qui permettent d'amener les tubes ac et bd à être parfaitement verticaux.

Le tube laboratoire se compose d'un tube cylindrique de verre gf , ouvert par le bas et terminé en haut par un tube capillaire fe avec un robinet r' ; il est maintenu vertical à l'aide d'une pince sx et plonge dans une cuve à mercure en fonte Vv portée par le même pied que le mesureur; la cuve peut être élevée ou abaissée au moyen d'une manivelle engrenant sur une crémaillère.

Les deux robinets r et r' sont en acier et leurs extrémités rodées s'appliquent exactement l'une sur l'autre; ils sont reliés au moyen d'un collier à gorge, avec interposition d'une mince couche de caoutchouc fondu.

Enfin le mesureur est traversé dans le voisinage de a par deux fils de platine servant à faire jaillir l'étincelle électrique dans le mélange qu'il contient.

Pour déterminer avec cet appareil les proportions d'oxygène, d'azote et d'anhydride carbonique contenus dans l'air, on commence par remplir le mesureur de mercure jusqu'au robinet r ; le tube laboratoire est de même rempli jusqu'au robinet r' , puis on y fait passer, comme dans une éprouvette, le gaz à analyser, et l'on réunit les deux robinets r et r' au moyen

du collier à gorge. En ouvrant les robinets R, r, r' , le mercure du mesureur s'écoule, et le gaz vient l'y remplacer; on ferme les robinets, lorsque, dans la partie capillaire du tube laboratoire, le mercure affleure au trait de repère σ ; on amène le mercure à une division déterminée α du tube ac , et on lit la différence de niveau h des deux colonnes mercurielles. Si f est la tension maxima de la vapeur d'eau ⁽¹⁾ à la température de l'expérience et H la pression atmosphérique, le gaz compris entre le robinet r et le trait α est à la pression $H + h - f$.

(1) Le gaz contenu dans le mesureur est toujours saturé d'humidité parce que les parois de ce tube sont constamment mouillées d'une petite quantité d'eau, et celle-ci est toujours la même, puisque c'est celle que le mercure n'enlève pas en montant, lorsqu'on remplit le tube.

On abaisse la cuve à mercure et l'on fait pénétrer dans le tube laboratoire une petite quantité d'une solution concentrée de potasse; on remplit de mercure le tube bd et, en ouvrant lentement les robinets r et r' , le gaz du mesureur repasse dans le tube laboratoire; on ferme r' quand le mercure arrive en e . La solution de potasse, en s'abaissant avec le mercure dans le laboratoire, en a mouillé les parois, et, de cette façon, l'absorption de l'anhydride carbonique est assez rapide; d'ailleurs, pour la faciliter encore, on envoie à nouveau le gaz dans le mesureur en fermant r' quand le mercure arrive en f , puis on le fait repasser dans le laboratoire. L'expérience prouve qu'après ces deux opérations l'anhydride carbonique est totalement absorbé.

On fait alors passer, pour la dernière fois, le gaz du laboratoire dans le mesureur, et l'on ferme les robinets r' et r au moment où le sommet de la colonne alcaline arrive au repère σ . On ramène le niveau du mercure en α dans le tube ac , et l'on mesure la différence de hauteur h' du mercure dans les deux branches ac et bd . La pression du gaz, ramené à son volume primitif et dépouillé d'anhydride carbonique, est donc $H + h' - f$ et celle de l'anhydride carbonique, rapportée au même volume, est par suite $h - h'$. Il en résulte que la proportion, en volumes, d'anhydride carbonique contenu dans le gaz supposé sec est donnée par l'expression

$$\frac{h - h'}{H + h' - f}.$$

Le tube laboratoire est alors séparé du mesureur, lavé à l'eau, soigneusement desséché, rempli à nouveau de mercure jusqu'en r' , puis relié au robinet r . On ouvre lentement les robinets R , r , r' , pour faire descendre le mercure dans le tube capillaire du mesureur jusqu'au repère τ et on les ferme à ce moment; on ramène le mercure en α à la partie inférieure et l'on note la différence de niveau h_1 dans les deux branches du manomètre; la pression du nouveau volume de gaz sec est alors $H + h_1 - f$.

On introduit maintenant dans le laboratoire l'hydrogène destiné à brûler l'oxygène et on le fait passer dans le mesureur en arrêtant le mercure au repère τ ; on affleure à nouveau en α , on relève la différence de niveau h_2 et $H + h_2 - f$ sera la pression du mélange d'air et d'hydrogène. Les deux gaz doivent être parfaitement mélangés avant l'inflammation, et, dans ce but, on fait passer le gaz une ou deux fois du mesureur dans le laboratoire et inversement; puis, quand on le ramène pour la dernière fois dans le mesureur, on fait descendre le mercure jusqu'en α .

On fait passer l'étincelle électrique; puis, ayant établi un excès de pression dans le mesureur ac , on ouvre avec précaution les robinets r , r' pour laisser rétrograder la colonne mercurielle dans le tube capillaire jusqu'au repère τ ; on attend que le mesureur ait repris la température du manchon; on affleure en α et l'on note la différence de niveau h_3 . Le résidu est à la pression $H + h_3 - f$; par suite, la diminution de pression est $h_2 - h_3$ dont le tiers est relatif à l'oxygène. La proportion, en volumes, de l'oxygène contenu dans le gaz sec et débarrassé d'anhydride carbonique est donc

$$\frac{1}{3} \frac{h_2 - h_3}{H + h_1 - f},$$

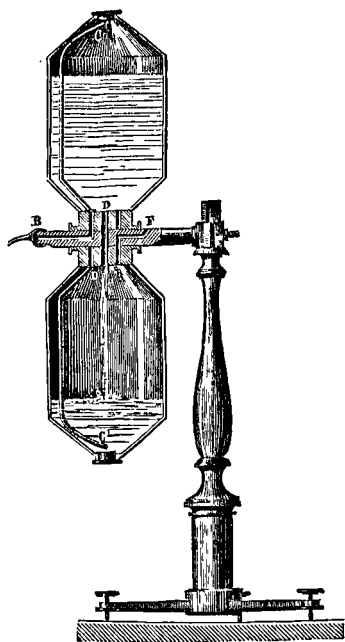
et l'on en déduirait facilement celle qui correspond au gaz primitif.

La moyenne de six expériences effectuées avec cet appareil a donné à Regnault et Reiset les nombres 20,94 pour l'oxygène et 79,06 pour l'azote.

349. Dosage de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique contenus dans l'air. — Cette détermination s'effectue toujours en poids pour la vapeur d'eau et soit en poids, soit en volumes, pour l'anhydride carbonique; la méthode de Regnault et Reiset (348) est celle qui permet d'atteindre la plus grande précision dans ce dosage volumétrique. Mais, en général, on préfère le dosage pondéral parce que, comme la proportion d'anhydride carbonique est toujours très faible, on ne peut espérer la déterminer avec exactitude qu'en employant un volume d'air assez notable.

350. Méthode de Boussingault. — Cette méthode permet de

Fig. 64.



déterminer simultanément les proportions de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique : elle consiste à faire passer, au moyen d'un aspirateur, un volume connu d'air dans une série de tubes en U contenant de l'acide sulfurique et de la potasse, puis à déterminer l'augmentation de poids de ces tubes. Aujourd'hui, on n'emploie plus guère l'aspirateur de Boussingault; on en préfère un autre, imaginé par Brunner, et qui se compose (*fig. 64*) de deux réservoirs superposés, d'égale capacité, pouvant tourner à frottement autour d'un axe horizontal BF qui les supporte. L'air aspiré par l'orifice B arrive en C dans le réservoir supérieur; l'eau de celui-ci est déplacée et s'écoule par le conduit DD dans le récipient inférieur, dont l'air s'échappe par le tube EF. Quand

le réservoir inférieur est plein, on fait pivoter l'appareil autour de BF, et l'aspiration continue d'une manière identique. Le volume total de l'air aspiré est égal au produit du volume de l'un des vases par le nombre des retournements de l'appareil.

L'orifice B est relié à un tube en U, contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique et qui est destiné à empêcher la vapeur

d'eau provenant de l'aspirateur de se répandre dans les tubes absorbants. Ceux-ci sont au nombre de six : les deux reliés immédiatement à celui dont nous venons de parler contiennent des fragments de potasse caustique, les deux suivants de la pierre ponce imbibée d'une solution de potasse (1), et les deux autres de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

On a taré, d'une part, les deux tubes à acide sulfurique, d'autre part, l'ensemble des tubes à potasse. Quand on a fait passer dans les tubes en U un volume d'air suffisant, on reporte les tubes sur la balance et l'on détermine l'augmentation de poids p des tubes à acide sulfurique et celle p' des tubes à potasse. D'autre part, le poids P de l'air sec et privé d'anhydride carbonique, qui a traversé l'appareil, occupe le volume V de l'eau écoulée sous la pression $H - f$ (H étant la pression atmosphérique et f la tension maxima de la vapeur d'eau à la température ambiante t); on a donc

$$P = V \times 1,293 \times \frac{H - f}{76} \times \frac{1}{1 + 0,00367t}$$

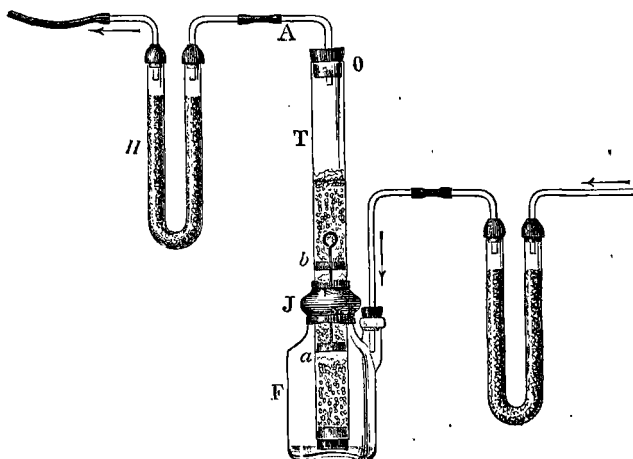
Le poids de l'air humide et chargé d'anhydride carbonique étant $P + p + p'$, la proportion de vapeur d'eau sera $\frac{p}{P + p + p'}$, et celle de l'anhydride carbonique $\frac{p'}{P + p + p'}$.

351. *Méthode de M. Reiset.* — Dans cette méthode, un volume connu d'air, aspiré d'une manière quelconque, arrive d'abord dans des tubes en U (fig. 65), renfermant de la ponce sulfurique, et qui permettront de déterminer le poids de la vapeur d'eau; il passe de là dans un flacon F à deux tubulures, dont l'une très large J livre passage à un gros tube vertical T, divisé en trois compartiments par des capsules de platine a et b , ajustées à frottement et percées d'un grand nombre de trous. Dans ce flacon, on verse un volume connu d'eau de baryte, dont le titre a été préalablement déterminé au moyen d'acide sulfurique; l'air en y arrivant fait monter ce liquide dans le tube vertical, puis, obligé de traverser les trous des capsules de platine, il barbote, sous forme de très petites bulles, dans le liquide qui surmonte chacune d'elles et, finalement, s'échappe par le haut pour arriver à un tube H à ponce sulfurique; celui-ci ayant été taré, son augmentation de poids représentera le poids de vapeur d'eau enlevé à l'eau de baryte par le courant d'air.

(1) Il est indispensable, quand l'air a été desséché, de le remettre au contact de l'eau pour en absorber l'anhydride carbonique; la potasse caustique ne se combine que très lentement à ce gaz, et celle qui est contenue dans les tubes en U est simplement destinée à retenir la vapeur d'eau que le gaz aura pu enlever à la solution de potasse qu'il vient de traverser.

Quand l'expérience est terminée, on lave les parois du tube vertical avec un volume connu d'eau distillée, on ajoute le volume d'eau qui a disparu par évaporation, on laisse déposer le carbonate de baryum et l'on titre à nouveau le liquide clair au moyen de l'acide sulfurique.

Fig. 65.



Supposons que l'on ait mis dans le barboteur un volume V d'eau de baryte, dont 10^{e} étaient neutralisés par un poids π d'acide sulfurique, qu'après le passage de l'air, on ajoute, pour le lavage du tube, un volume V' d'eau distillée et que 10^{e} de ce liquide clair n'exigent plus qu'un poids π' d'acide sulfurique pour être neutralisés. Il est évident que 10^{e} du mélange du volume V d'eau de baryte et du volume V' d'eau distillée, avant le passage de l'air, n'auraient exigé pour leur neutralisation qu'un poids $\frac{V\pi}{V+V'}$ d'acide sulfurique; par suite, le poids d'anhydride carbonique, qui a partiellement neutralisé l'eau de baryte, équivaut à un poids $\frac{V\pi}{V+V'} - \pi'$ d'acide sulfurique, et, comme 22^{e} d'anhydride carbonique correspondent à 49^{e} d'acide sulfurique, on en déduit, pour le poids total p' d'anhydride carbonique,

$$p' = \frac{22}{490} [V\pi - (V + V')\pi'].$$

352. Des expériences de Boussingault et de celles de M. Reiset, il résulte que la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air est très variable : elle dépend des saisons, de la température, de l'altitude et de la situation géographique. Quant à la proportion d'anhydride carbonique, elle est presque constante et égale à 0,0003 en volumes; elle est un peu plus faible le jour que la nuit, diminue après la pluie ainsi

qu'au-dessus des grandes nappes d'eau et augmente, au contraire, dans les grandes villes.

Les principales sources de l'anhydride carbonique qui se trouve dans l'air sont : la respiration des animaux, la combustion de toutes les matières carbonées, les fermentations, etc. Il semble donc étonnant qu'avec des sources aussi abondantes, la proportion de l'anhydride carbonique contenu dans l'air soit si faible et conserve une valeur constante. Cela tient à deux causes : à la propriété que possèdent les parties vertes des plantes de décomposer l'anhydride carbonique, sous l'influence de la lumière solaire (541), puis à la dissociation de la masse énorme de carbonate acide de calcium, que l'eau de mer contient en dissolution. Ce carbonate acide et le carbonate de calcium, qui forme la coquille d'un grand nombre d'animaux marins, constituent un régulateur d'anhydride carbonique absorbant celui-ci dès qu'il tend à augmenter, en mettant en liberté dans le cas contraire.

353. Matières diverses contenues dans l'air. — Outre la vapeur d'eau et l'anhydride carbonique, on peut également constater dans l'air la présence de petites quantités d'ozone, d'acide sulfhydrique, d'ammoniac, d'acide azotique, et nous avons indiqué, à propos de chacun de ces corps, des réactifs sensibles qui permettent d'en démontrer l'existence. Enfin, les beaux travaux de M. Pasteur ont mis en évidence la présence, dans l'air, d'êtres organisés microscopiques, auxquels sont dus les phénomènes de fermentation et de putréfaction, ainsi que les moisissures qui se développent sur un grand nombre de liquides facilement altérables, lorsqu'on les laisse exposés au contact de l'air.

En dehors de ces quelques substances, tout porte à croire qu'il existe dans l'air la plupart des gaz qui se produisent à la surface de la Terre, mais nous n'avons pas de réactifs assez sensibles pour en déceler la présence.

354. Constance des proportions de l'azote et de l'oxygène dans l'air. — Les analyses de l'air, effectuées tant en France qu'à l'Étranger, et par des méthodes très diverses, ont conduit à des résultats qui présentent une remarquable concordance pour les proportions d'azote et d'oxygène. On ne peut guère citer comme s'en écartant que le nombre 22,6 (au lieu de 23) obtenu pour le poids d'oxygène contenu dans l'air recueilli sur la mer du Nord. D'ailleurs,

le fait que cet air avait été puisé à une faible hauteur et que l'oxygène est plus soluble dans l'eau que l'azote pourrait donner une explication de cette différence.

Ainsi, la composition de l'air est aujourd'hui la même qu'elle était à la fin du siècle dernier et au commencement de celui-ci, quand Cævendish, de Humboldt et Gay-Lussac en ont effectué les premières déterminations. Et, cependant, la respiration des animaux, les combustions qui se produisent journellement à la surface de la Terre, en donnant naissance à des masses considérables d'anhydride carbonique, absorbent un égal volume d'oxygène : la constance de la composition de l'air donnerait donc la preuve d'une des plus belles harmonies naturelles, celle qui, liant l'un à l'autre les deux règnes organisés par l'intermédiaire de l'atmosphère, les placerait ainsi dans une dépendance mutuelle. Tandis que les animaux absorbent l'oxygène de l'air et le transforment en anhydride carbonique, les parties vertes des végétaux, sous l'influence des rayons solaires, réduisent cet anhydride carbonique, s'assimilent le carbone et rejettent l'oxygène dans l'air, de sorte que le rapport de l'oxygène à l'azote tend à se conserver. Mais cette compensation s'établit-elle d'une manière rigoureuse? Les méthodes dont nous disposons actuellement ne permettent pas de répondre à cette question.

Voici, à cet égard, la conclusion à laquelle sont arrivés Dumas et Boussingault dans leur Mémoire, aujourd'hui classique, *sur la véritable constitution de l'air atmosphérique* :

Les phénomènes de la vie organique, les décompositions spontanées des animaux et des plantes, les combustions ou oxydations qui s'accomplissent à la surface de la Terre, tous ces événements que notre imagination se plaît à grandir sont, heureusement sans doute, de ces faits qui passent pour ainsi dire inaperçus en ce qui concerne la composition générale de l'air qui nous entoure. Pour atteindre la limite à laquelle deviendraient sensibles les variations que l'atmosphère pourrait éprouver de la part des animaux ou des plantes, de la part des saisons, des pluies et des vents; pour décider si sa composition demeure invariable à diverses latitudes ou à diverses hauteurs, il ne s'agit donc plus d'exécuter l'analyse de l'air à $\frac{1}{50}$, comme on la pratiquait autrefois, ni même à $\frac{1}{1000}$, comme nous venons de le faire : il faut aller bien plus loin encore, comme si, par une prévision providentielle, la Nature n'avait pas voulu que les altérations possibles de l'atmosphère par le jeu régulier des forces qui agissent à la surface de la Terre pussent jamais approcher, même de loin, de la limite où la vie des animaux et celle des plantes pourraient en souffrir.

Quelques calculs, qui ne peuvent avoir une précision bien absolue sans doute, mais qui reposent néanmoins sur un ensemble de données suffisamment

certaines, vont montrer jusqu'où il conviendrait de pousser l'approximation pour atteindre la limite où les variations de l'oxygène pourraient se manifester d'une manière sensible.

.....
 Si nous pouvions mettre l'atmosphère tout entière dans un ballon et suspendre celui-ci à une balance, pour lui faire équilibre il faudrait, dans le plateau opposé, 581 000 cubes de cuivre de 1^{km} de côté.

Supposons maintenant, avec B. Prévost, que chaque homme consomme 1^{kg} d'oxygène par jour, qu'il y ait mille millions d'hommes sur la Terre et que, par l'effet de la respiration des animaux ou par la putréfaction des matières organiques, cette consommation attribuée aux hommes soit quadruplée.

Supposons, de plus, que l'oxygène dégagé par les plantes vienne compenser seulement l'effet des causes d'absorption d'oxygène oubliées dans notre estimation; ce sera mettre bien haut, à coup sûr, les chances d'altération de l'air.

Eh bien, dans cette hypothèse exagérée, au bout d'un siècle, tout le genre humain réuni et trois fois son équivalent n'auraient absorbé qu'une quantité d'oxygène égale à 15 ou 16 cubes de cuivre de 1^{km} de côté, tandis que l'air en renferme près de 134 000.

Ainsi, prétendre qu'en y employant tous leurs efforts, les animaux qui peuplent la surface de la Terre pourraient, en un siècle, souiller l'air qu'ils respirent au point de lui ôter la huit-millième partie de l'oxygène que la Nature y a déposé, c'est faire une supposition infiniment supérieure à la réalité.

Ces considérations montrent combien la masse d'air mise en expérience devrait être augmentée pour arriver à constater, par des pesées, de faibles différences dans la composition de l'air. En effet, les modifications que peut éprouver l'oxygène de l'air sont évidemment du même ordre que celles de l'anhydride carbonique; or ces variations sont certainement inférieures à 0,0001, ainsi que nous l'avons vu, et, par suite, la chance d'apprécier des différences réelles par l'analyse de l'air, quant à la proportion moyenne d'oxygène et d'azote, est à peu près nulle si l'on opère sur moins de 1^{kg}, 5 d'air environ.

355. L'air est un mélange. — On admet aujourd'hui que l'air est un mélange et non pas une combinaison d'azote et d'oxygène; les raisons suivantes servent de bases à cette hypothèse :

1° Les proportions d'azote et d'oxygène contenus dans l'air ne sont pas dans un rapport simple avec leurs poids atomiques.

2° En mélangeant ces deux gaz dans le rapport des volumes qu'on leur trouve dans l'air, on obtient un gaz qui possède toutes les propriétés de l'air atmosphérique, sans qu'il soit possible de constater

la moindre variation de volume ou de température, indice de toute combinaison chimique; de plus, on peut faire varier d'une façon continue la proportion des gaz sans observer de variations brusques des propriétés du système.

3° Enfin, au point de vue de ses constantes physiques, l'air se comporte comme un mélange d'azote et d'oxygène : la détermination expérimentale de sa densité, de son indice de réfraction, de sa solubilité dans l'eau, conduit aux mêmes nombres que ceux que l'on obtient par le calcul pour un mélange d'azote et d'oxygène dans les proportions où ils se trouvent dans l'air.

Ainsi, il résulte des expériences de de Humboldt et Gay-Lussac que la proportion d'oxygène contenu dans le gaz que dégage l'eau aérée portée à l'ébullition est égale à 31,9 pour 100. Or, dans le cas où l'atmosphère est mise en présence d'un volume V d'eau, le volume des gaz et leur pression peuvent être considérés comme constants; les quantités de gaz dissous sont alors proportionnelles au coefficient de solubilité (70) et à la pression partielle de chaque gaz. Si l'on admet que l'air soit formé de 1 d'oxygène pour 4 d'azote, l'eau dissoudra un volume d'oxygène proportionnel à $\frac{V\alpha H}{5}$ (H étant la pression atmosphérique et α le coefficient de solubilité de l'oxygène); le volume d'azote dissous sera de même proportionnel à $\frac{4V\beta H}{5}$; mais le rapport $\frac{\alpha}{\beta}$ des coefficients de solubilité de l'oxygène et de l'azote est égal à 2, par suite le rapport des volumes de l'oxygène et de l'azote dissous sera très approximativement

$$\frac{V\alpha H}{5} \times \frac{5}{4V\beta H} = \frac{1}{2},$$

et, par suite, très voisin du nombre auquel conduit l'expérience directe.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE.

On connaît aujourd'hui six combinaisons de l'azote avec l'oxygène :

Le protoxyde d'azote.....	Az^2O	AzO .
Le bioxyde d'azote.....	AzO	AzO^2 .
L'anhydride azoteux.....	Az^2O^3	AzO^3 .
Le peroxyde d'azote.....	AzO^2	AzO^4 .
L'anhydride azotique.....	Az^2O^5	AzO^5 .
L'anhydride perazotique.....	AzO^3	AzO^6 .

A ces composés se rattachent trois acides oxygénés de l'azote :

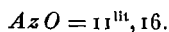
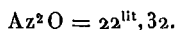
L'acide hypoazoteux.....	Az OH	Az O, HO.
L'acide azoteux.....	Az O ² H	Az O ³ , HO.
L'acide azotique.....	Az O ³ H	Az O ⁵ , HO.

Ces composés ne peuvent être obtenus par union directe de leurs éléments, à l'exception toutefois du peroxyde d'azote, dont il se forme de petites quantités dans les combustions effectuées au contact de l'air et quand on fait passer une série d'étincelles électriques dans un mélange d'azote et d'oxygène.

Toutes ces combinaisons (oxydes et acides), prises à l'état gazeux, sont endothermiques; ce sont, par suite, des corps que la chaleur décompose facilement.

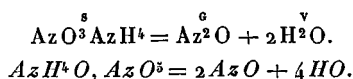
Au point de vue chimique, ils présentent tous ce caractère commun que l'hydrogène naissant ou l'hydrogène libre, sous l'influence de la mousse de platine, les réduit avec formation d'ammoniac.

PROTOXYDE D'AZOTE.

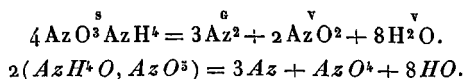


Historique. — Le protoxyde d'azote a été découvert par Priestley, en réduisant le bioxyde par des substances facilement oxydables. Davy lui avait donné le nom de *gaz hilarant*, à cause des sensations que provoque sa respiration.

356. Préparation. — Ce gaz se prépare en décomposant l'azotate d'ammonium par la chaleur.



Cette réaction s'effectue dans une cornue munie d'un tube abducteur se rendant sur la cuve à eau. La température à laquelle on opère exerce une grande influence sur la pureté du gaz obtenu : c'est vers 250° qu'il faut chauffer pour obtenir la réaction que nous avons indiquée; vers 500° on n'obtiendrait que de l'azote et du peroxyde d'azote.

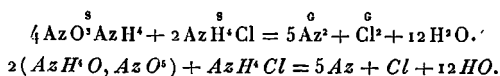


Enfin, à une température encore plus élevée, on n'obtiendrait que de l'oxygène, de l'azote et de l'eau. L'azote ne pouvant être séparé

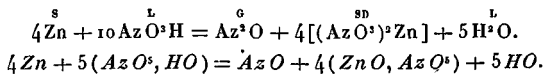
du protoxyde d'azote, il est nécessaire, pour avoir un gaz pur, de chauffer très modérément.

Cette décomposition est assez difficile à conduire, car, l'azotate d'ammonium étant une combinaison endothermique, sa destruction dégage de la chaleur : une fois commencée, elle s'accélère d'une manière continue et pourrait donner lieu à une explosion, si l'on opérât sur une quantité trop grande de matière. De plus, les produits de décomposition étant un gaz et une vapeur, et celle-ci occupant un volume double de celui du gaz, sa condensation dans les parties froides de l'appareil amène une forte diminution de pression et, par suite, une absorption, si l'on ne maintient pas la température à peu près constante.

Une autre condition pour avoir du protoxyde d'azote pur est d'employer de l'azotate d'ammonium également pur, car ce sel, obtenu en saturant d'ammoniac l'acide azotique du commerce (381), contient généralement du chlorure qui donne alors de l'azote et du chlore, et, si ce dernier peut être séparé au moyen de la potasse, il n'en est pas de même de l'azote



357. *Réactions diverses donnant du protoxyde d'azote.* — Le protoxyde d'azote prend encore naissance quand on attaque le zinc par l'acide azotique étendu.



Le gaz ainsi obtenu peut contenir de l'azote et du bioxyde d'azote.

Le protoxyde d'azote se produit aussi quand on laisse séjourner le bioxyde d'azote en présence de limaille de fer humide ou de sulfite de potassium solide; l'excès de bioxyde peut en être séparé au moyen du sulfate ferreux (368).

358. **Propriétés physiques.** — Le protoxyde d'azote est un gaz incolore, sans odeur et d'une saveur légèrement sucrée. Sa densité, à 0° et à la pression de 76^{cm}, est 1,527; un litre de ce gaz pèse 1^{gr},974.

Il a été liquéfié pour la première fois par Faraday; plus tard, Natterer et Bianchi construisirent des appareils permettant d'obtenir de grandes masses de ce liquide. A cet état, le protoxyde d'azote est un liquide très mobile, bouillant à — 87° sous la pression atmosphérique. Par son évaporation, il donne lieu, comme tous les gaz liquéfiés, à un fort abaissement de température; en opérant sous le récipient de la machine pneumatique, on peut aller jusqu'à — 100°. Le protoxyde d'azote liquide se solidifie quand on le refroidit au

moyen d'un mélange d'anhydride carbonique solide et d'éther; le solide ainsi obtenu fond à -102° .

Le protoxyde d'azote est légèrement soluble dans l'eau, qui en dissout son volume vers 5° ; il est plus soluble dans l'alcool.

359. Propriétés chimiques. — Ce gaz, quoique formé avec absorption de chaleur, résiste assez bien à l'action de la chaleur : c'est à peine si, à 500° , on observe un commencement de décomposition en azote, oxygène et peroxyde d'azote. Sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, ce dédoublement a lieu assez rapidement. La décomposition du protoxyde d'azote en ses éléments peut aussi être provoquée par une compression brusque : en réduisant le volume de ce gaz au $\frac{1}{500}$, dans un appareil en acier semblable au briquet à air, et dont le piston était mis en mouvement par la chute d'un mouton du poids de 500^{kg} , M. Berthelot a dédoublé le protoxyde d'azote en azote et oxygène, avec détonation.

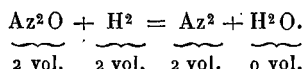
Le protoxyde d'azote, à la température du rouge, est un oxydant, parce qu'alors il se décompose en ses éléments, en fournissant un mélange de 2^{vol} d'azote et de 1^{vol} d'oxygène : aussi la plupart des corps combustibles brûlent-ils dans ce gaz plus facilement que dans l'air.

En approchant d'un corps enflammé un mélange à volumes égaux de protoxyde d'azote et d'hydrogène, il se produit une violente détonation. Le soufre, le phosphore, le charbon, préalablement enflammés, brûlent avec éclat dans le protoxyde d'azote et les produits de combustion sont les mêmes que dans l'oxygène, l'azote restant inattaqué; de même une allumette, présentant encore quelques points rouges, se rallume dans le protoxyde d'azote. Mais, pour que ces expériences réussissent, il ne faut introduire ces différents corps dans le protoxyde qu'après les avoir portés à une température assez élevée pour provoquer la décomposition du gaz; dans le cas contraire, ils s'éteignent.

La respiration du protoxyde d'azote produit sur l'organisme des effets très remarquables : c'est d'abord une sorte de bien-être, puis, peu de temps après, une insensibilité complète, analogue à celle que produisent l'éther et le chloroforme.

360. Composition. — L'analyse du protoxyde d'azote a été effectuée par Davy, en enflammant dans l'eudiomètre un mélange de ce gaz et d'un excès d'hydrogène. La réaction eudiométrique est repré-

sentée par la formule



En introduisant dans l'appareil 100^{cc} de protoxyde d'azote et 150^{cc} d'hydrogène, on obtient, après le passage de l'étincelle, un résidu égal à 150^{cc} (100^{cc} Az + 50^{cc} H), dont il faut déterminer la composition : en mélangeant à ce résidu 50^{cc} d'oxygène et faisant passer une nouvelle étincelle, il reste 125^{cc} dans l'appareil. Il a donc disparu 75^{cc} : or, ces 75^{cc} ont donné naissance à de l'eau ; par suite, ils étaient formés de 50^{cc} d'hydrogène et de 25^{cc} d'oxygène (1). Le résidu final renfermant alors 25^{cc} d'oxygène, la différence (125^{cc} — 25^{cc}) représente l'azote contenu dans les 100^{cc} de protoxyde ; d'autre part, comme on avait employé en tout 150^{cc} d'hydrogène, c'est que 100^{cc} de ce gaz avaient été nécessaires pour mettre en liberté l'azote du protoxyde et que, par conséquent, ce dernier renfermait 50^{cc} d'oxygène.

Cette composition a été, plus tard, confirmée par Gay-Lussac et Thenard, qui ont employé dans ce but une méthode différente. Après s'être assurés qu'à aucune température l'azote ne se combine au potassium, ils ont introduit dans une cloche courbe un volume V de protoxyde et un petit fragment de potassium ; sous l'influence de la chaleur, le métal brûle en s'emparant de l'oxygène et met l'azote en liberté. L'expérience prouve que ce dernier occupe, à la même température, le même volume que le protoxyde ; le volume x de l'oxygène est fourni par l'équation des poids :

$$\begin{aligned} V\delta &= V\delta' + x\delta'', \\ 22V &= 14V + 16x, \\ x &= \frac{8V}{16} = \frac{V}{2}. \end{aligned}$$

Le protoxyde d'azote résulte donc de l'union, avec condensation d'un tiers, de 2 volumes d'azote et de 1 volume d'oxygène ; sa formule sera Az²O.

361. **Caractères du protoxyde d'azote.** — Le protoxyde d'azote est, avec l'oxygène, le seul gaz ayant la propriété de rallumer une allumette pré-

(1) Ce mode de raisonnement ne pouvait être employé après le passage de la première étincelle, parce que l'on ne connaissait pas le mode de condensation du gaz sur lequel on opérait : il conduirait d'ailleurs à une conclusion erronée ; il n'est légitime que si l'on part d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène libres.

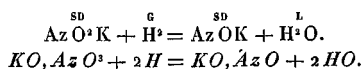
sentant encore quelques points rouges. On le distingue facilement de ce gaz en le mélangeant avec quelques bulles de bioxyde d'azote, qui est sans action sur lui, tandis qu'il donne des vapeurs rutilantes si on l'introduit de même dans une éprouvette remplie d'oxygène. Le phosphore peut être employé dans le même but, il absorbe l'oxygène à froid et ne réagit pas sur le protoxyde.

L'eau bouillie ou l'alcool sont à peu près les seuls liquides qui absorbent ce gaz et permettent alors de le séparer des autres gaz, peu solubles dans les mêmes conditions.

362. Usages. — Le protoxyde d'azote est utilisé en Médecine comme anesthésique. Il est indispensable de n'employer à cet usage qu'un gaz absolument exempt de chlore et de bioxyde d'azote; ce gaz pur se trouve aujourd'hui dans le commerce; on le vend liquéfié dans des récipients en fer, à parois résistantes, qui en contiennent environ 800^{gr}. Il ne sert guère que pour des opérations chirurgicales de courte durée, en particulier pour les extractions de dents, bien que les recherches de Paul Bert aient démontré qu'il était possible de l'employer pour de longues opérations, à la seule condition de prévenir l'asphyxie en le mélangeant avec de l'oxygène, tout en conservant au protoxyde une pression voisine de 76^{mm}. Cette double condition fut réalisée par l'emploi d'un mélange de 1 volume d'oxygène et de 5 volumes de protoxyde d'azote, que l'on faisait respirer au malade, placé avec l'opérateur dans une grande cage de 30^m de capacité, où l'air était comprimé à une pression supérieure de 15^{cm} à la pression atmosphérique.

ACIDE HYPOAZÔTEUX.

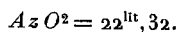
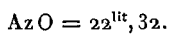
363. Le sel de potassium de cet acide se forme quand on soumet à l'action d'un excès d'amalgame de sodium l'azotate ou mieux l'azotite de potassium.



Le liquide obtenu après neutralisation par l'acide acétique donne, avec l'azotate d'argent, un précipité jaune d'hypoazotite d'argent, qui détone si on le chauffe brusquement.

L'acide hypoazoteux libre n'est pas connu : quand on cherche à le mettre en liberté par l'action d'un acide, on obtient un liquide très instable qui laisse dégager du protoxyde d'azote et décolore les solutions d'iode et de permanganate de potassium.

BIOXYDE D'AZOTE.

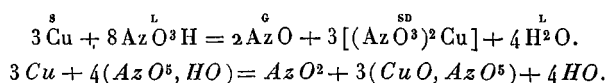


Historique. — Ce gaz, observé pour la première fois par van Helmont, a été étudié par Priestley, Davy et Gay-Lussac.

364. Préparation. — Le bioxyde d'azote s'obtient par réduction partielle de l'acide azotique. On emploie dans ce but un métal; mais il

faut le choisir parmi ceux qui sont peu oxydables, car, avec les autres, la réduction est plus complète et le gaz se trouverait mélangé de protoxyde d'azote et d'azote; c'est ce qui aurait lieu avec les métaux, tels que le zinc ou le fer, qui sont employés dans la préparation de l'hydrogène. Le mercure et l'argent sont ceux qui conviennent le mieux pour obtenir le gaz pur; la réaction s'effectue à chaud dans un petit ballon. Cependant, en raison du prix élevé de ces métaux, on leur substitue généralement le cuivre, et l'on opère alors à froid dans un flacon à hydrogène.

La tournure de cuivre est introduite dans le flacon avec une certaine quantité d'eau; en versant peu à peu de l'acide azotique par le tube à entonnoir, le bioxyde d'azote se dégage (1) en même temps que le cuivre se transforme en azotate, qui colore en bleu le liquide du flacon.



Le gaz obtenu par cette méthode n'est pas pur; le cuivre étant assez facilement oxydable, la réduction de l'acide azotique peut aller plus loin que la formation de bioxyde d'azote, et il se forme alors du protoxyde et même de l'azote, en quantités d'autant plus grandes que la température s'élève davantage pendant la préparation; aussi y a-t-il intérêt à ne verser que lentement l'acide azotique dans le flacon et à entourer ce dernier d'un vase rempli d'eau froide.

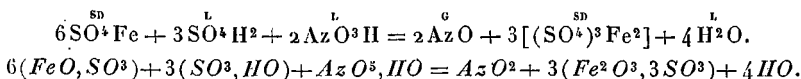
Pour purifier le gaz, il suffit de le faire passer dans une solution concentrée de sulfate ferreux, qui a la propriété de dissoudre le bioxyde d'azote en se colorant en brun, tandis qu'elle n'a pas d'action sur le protoxyde. La solution obtenue, soumise à l'action de la chaleur, laisse dégager du bioxyde d'azote tout à fait pur.

Cependant, si l'on a besoin de bioxyde d'azote pur, il est encore plus simple de réduire, à chaud, l'acide azotique par le sulfate ferreux en présence d'acide sulfurique.

On dispose l'appareil, comme pour la préparation de l'acide bromhydrique (150). Dans un ballon, on introduit une solution

(1) Le bioxyde d'azote ayant la propriété de se transformer en peroxyde d'azote au contact de l'oxygène, on voit se produire des vapeurs rutilantes dans l'appareil; celles-ci, au contact de l'eau, sont absorbées, de sorte qu'il en résulte une diminution de pression et, si le tube abducteur est préalablement plongé dans l'eau, le liquide de la cuve y monte à une certaine hauteur. Quand l'atmosphère du flacon ne renferme plus que de l'azote, le gaz se dégage régulièrement.

concentrée de sulfate ferreux et de l'acide sulfurique, puis on chauffe ce liquide et l'on y fait tomber peu à peu de l'acide azotique par le tube à brome; le sulfate ferreux se transforme en sulfate ferrique et le bioxyde d'azote se dégage.



365. Propriétés physiques. — Le bioxyde d'azote est un gaz incolore dont on ne connaît ni l'odeur, ni la saveur, puisque, au contact de l'air, il se transforme en peroxyde d'azote. Sa densité à 0° et à la pression de 76^{cm} est 1,0388; un litre de ce gaz pèse 1^{gr},343 dans les mêmes conditions. D'après M. Olszewski, sa température critique est —93°,5 et la pression correspondante 71^{atm},2; il se solidifie à —167° sous une pression de 138^{mm}. Ce gaz est à peine soluble dans l'eau.

m^e 329.
366. Propriétés chimiques. — Le bioxyde d'azote résiste beaucoup moins bien à l'action de la chaleur que le protoxyde et, vers 500°, il se décompose en donnant de l'azote mélangé de protoxyde et de peroxyde. Les étincelles électriques produisent le même résultat, seulement une partie du protoxyde se détruit à son tour en fournissant de l'oxygène. Un choc violent, comme celui que produit la détonation d'une capsule de fulminate de mercure, fait détoner le bioxyde d'azote et le dédouble en ses éléments. *monte de 500 Kgr de Hg² sublimat.*

D'après ce qui précède, il semble que le bioxyde d'azote doit se comporter vis-à-vis des corps combustibles comme le protoxyde d'azote, et que, puisqu'il est plus riche en oxygène, les combustions y seront plus vives que dans le protoxyde. Il n'en est rien cependant pour la plupart des cas, et cela tient à ce que, sous l'influence de la chaleur, le bioxyde d'azote ne se décompose que peu à peu en azote et oxygène; ce dernier, se portant alors sur le bioxyde non décomposé, le transforme en peroxyde d'azote, qui n'est plus détruit qu'à une température beaucoup plus élevée.

L'étincelle électrique ne peut enflammer un mélange d'hydrogène et de bioxyde d'azote; la réaction ne se produit que peu à peu, au fur et à mesure que le gaz se renouvelle aux points où elle jaillit. Une allumette enflammée s'éteint dans ce mélange gazeux, et, si quelquefois l'inflammation a lieu, c'est en dehors de l'éprouvette, l'hydrogène brûlant alors aux dépens de l'oxygène de l'air. Il en

est de même si l'on remplace l'hydrogène par l'oxyde de carbone.

Le phosphore, enflammé en un point seulement, s'éteint quand on le plonge dans le bioxyde d'azote; il ne brûle que lorsqu'il est bien allumé. Le soufre, même bien enflammé, s'éteint presque toujours dans le bioxyde d'azote, et sa combustion n'y est possible que si on le porte préalablement à une température supérieure à 450°.

Le bioxyde d'azote a une grande tendance à s'unir à l'oxygène libre et, suivant les conditions dans lesquelles les deux gaz réagissent, il se forme différents composés.

À la température ordinaire, le bioxyde d'azote se transforme immédiatement en peroxyde au contact de l'oxygène, et la formation de ces vapeurs rutilantes est caractéristique pour ce gaz; à une température très basse, on obtient un liquide verdâtre qui est un mélange d'anhydride azoteux et de peroxyde d'azote.

Si l'oxygène est en excès et que les deux gaz soient en présence de l'eau, dans une éprouvette étroite, il se produit de l'acide azotique pur. Gay-Lussac a montré que si, dans une éprouvette contenant du bioxyde d'azote et une solution concentrée de potasse, on fait arriver un volume d'oxygène égal au quart de celui du bioxyde, il ne se forme que de l'azotite de potassium. Enfin les recherches de M. Berthelot ont prouvé que, même avec un excès d'oxygène, il ne se produit que de l'azotite, à la condition d'opérer dans une large éprouvette, de façon que l'absorption soit très rapide; dans le cas contraire, on obtient un mélange d'azotite et d'azotate.

L'acide azotique peut aussi oxyder le bioxyde d'azote : un courant de ce gaz traversant de l'acide azotique de densité 1,41 le colore en jaune par suite de la formation du peroxyde d'azote; avec l'acide de densité 1,32, on obtient un mélange d'acide azoteux et de peroxyde d'azote, qui colore le liquide en bleu verdâtre; pour une densité inférieure, l'acide reste incolore.

Mélangée avec du bioxyde d'azote, la vapeur de sulfure de carbone brûle en donnant une flamme bleue très riche en rayons violets, que l'on utilise pour provoquer certaines réactions chimiques.

367. Composition. — Gay-Lussac et Thenard (1) l'ont déterminée par la même méthode qui leur avait servi pour le protoxyde.

(1) L'analyse du bioxyde d'azote avait été effectuée d'abord par Davy au moyen de l'eudiomètre; il ajoutait au mélange de bioxyde et d'un grand excès d'hydrogène une certaine quantité de protoxyde, de façon à enflammer par entraînement le mélange de bioxyde et d'hydrogène.

Le potassium, chauffé dans une atmosphère de bioxyde d'azote, en absorbe l'oxygène et laisse un volume d'azote égal à la moitié de celui du bioxyde.

Plus tard, Gay-Lussac répéta cette expérience en employant, au lieu du potassium, le sulfure de baryum; celui-ci se transforme en sulfate sous l'influence de la chaleur, et l'on trouve un résidu d'azote qui est naturellement le même qu'avec le potassium.

Le volume x de l'oxygène se déduit toujours de l'équation des poids :

$$V\delta = \frac{V}{2}\delta' + x\delta'',$$

$$15V = 14\frac{V}{2} + 16x,$$

$$x = \frac{8V}{16} = \frac{V}{2}.$$

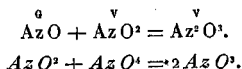
Le bioxyde d'azote est donc formé de volumes égaux d'azote et d'oxygène, unis sans condensation; sa formule sera AzO .

368. **Caractères du bioxyde d'azote.** — La transformation du bioxyde d'azote en peroxyde au contact de l'air est tout à fait caractéristique pour ce gaz. Il est absorbé par un assez grand nombre de corps, tels que l'acide azotique concentré, le bioxyde de plomb, et surtout le sulfate ferreux; une solution concentrée de ce sel est le réactif qu'on emploie le plus souvent pour séparer le bioxyde d'azote de la plupart des autres gaz.

ANHYDRIDE ET ACIDE AZOTEUX.

369. **Anhydride azoteux.** — Quand on chauffe avec de l'acide azotique de l'acide arsénieux, de l'amidon et, d'une manière générale, des substances facilement oxydables, il se dégage des vapeurs rouges condensables, par refroidissement, en un liquide verdâtre, qui est constitué par un mélange d'anhydride azoteux et de peroxyde d'azote; ce même mélange se forme aussi quand on met en présence, à froid, l'oxygène et le bioxyde d'azote (366).

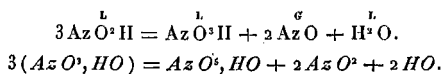
Pour obtenir l'anhydride azoteux, il suffit de faire passer dans ce liquide un courant de bioxyde d'azote, de diriger le mélange gazeux dans un tube de verre chauffé et de faire passer le produit dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant : le bioxyde entraîne avec lui l'anhydride azoteux et le peroxyde d'azote, puis réagit sur ce dernier pour donner de l'anhydride azoteux.



L'anhydride azoteux est, au-dessous de 0° , un liquide bleu qui bout à -2° , en se décomposant en bioxyde et peroxyde d'azote. Semblable à l'ozone, l'anhydride azoteux est, aux basses températures, un corps hors d'équilibre,

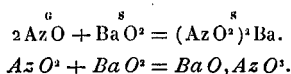
mais, vers 150°, il forme avec ses produits de décomposition, le bioxyde et le peroxyde d'azote, un système en équilibre chimique.

370. **Acide azoteux.** — Mis au contact de l'eau glacée, l'anhydride azoteux se transforme en acide azoteux; mais le liquide obtenu est très instable, il se dédouble en acide azotique et bioxyde d'azote, de sorte que l'acide azoteux pur n'est pas connu.



Ce même mélange d'acides azoteux et azotique s'obtient aussi quand on met en présence le peroxyde d'azote et l'eau glacée.

Mais, si l'on connaît mal l'acide azoteux libre, il est facile d'obtenir un certain nombre de ses sels. Ainsi, en chauffant au rouge de l'azotate de potassium, il se décompose en azotite et oxygène; cette décomposition est facilitée, comme l'a montré M. Étard, par l'addition à l'azotate d'une quantité équivalente de sulfate de potassium: la séparation de l'azotite s'effectue au moyen de l'alcool qui ne dissout que ce sel. Enfin on obtient de l'azotite de baryum en faisant passer un courant de bioxyde d'azote sur du bioxyde de baryum chauffé au rouge.



Cet azotite de baryum peut servir à préparer tous les autres azotites par double décomposition avec un sulfate soluble.

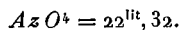
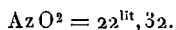
La solution d'acide azoteux, ou de ses sels en liqueur acide, joue tantôt le rôle de réducteur, tantôt celui d'oxydant: elle décolore le permanganate de potassium, met en liberté l'iode de l'acide iodique et précipite l'or métallique de son chlorure; au contraire, elle oxyde l'acide sulfureux, transforme le sulfate ferreux en sulfate ferrique et met en liberté l'iode de l'iodure de potassium; cette dernière réaction est très sensible et permet de déceler des traces d'azotite, si l'on ajoute à l'iodure de potassium un peu d'empois d'amidon.

Les azotites sont tous solubles dans l'eau; celui d'argent seul est peu soluble. Ils présentent les caractères généraux des azotates (387), mais s'en distinguent immédiatement par l'action d'un acide, qui produit avec les azotites un dégagement de vapeurs rutilantes.

La composition de l'anhydride azoteux se déduit de la synthèse de l'azotite de potassium (366). En mettant en présence, dans une large éprouvette contenant une solution de potasse, 100^{cc} de bioxyde d'azote et 100^{cc} d'oxygène, il ne se forme que de l'azotite de potassium et l'on obtient un résidu de 75^{cc} d'oxygène; le bioxyde d'azote exige donc le quart de son volume d'oxygène pour se transformer en anhydride azoteux et, connaissant la composition du bioxyde d'azote, on en déduit que l'anhydride azoteux résulte de l'union de 2^{vol} d'azote et de 3^{vol} d'oxygène.

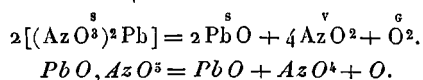
L'acide azoteux est très employé aujourd'hui dans l'industrie des matières colorantes artificielles; on le produit, dans ce cas, par l'action d'un acide étendu sur l'azotite de sodium.

PEROXYDE D'AZOTE.



371. Préparation. — On obtient du peroxyde d'azote liquide quand on fait passer dans un tube refroidi un mélange de 2^{vol} de bioxyde d'azote et de 1^{vol} d'oxygène.

Il est cependant plus simple, pour préparer ce composé, d'avoir recours à l'azotate de plomb. Ce sel est anhydre, mais, en cristallisant, il retient toujours un peu d'eau d'interposition, et, comme le peroxyde d'azote est décomposable par l'eau, il est nécessaire de le dessécher parfaitement avant de l'employer (1). On introduit l'azotate de plomb sec dans une cornue de verre peu fusible, on chauffe à une température voisine du rouge, on laisse perdre les vapeurs qui se dégagent d'abord et qui entraînent la petite quantité d'eau que la dessiccation n'avait pas éliminée, puis l'on engage le col de la cornue dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant. La décomposition de l'azotate de plomb est représentée par la formule suivante :



Ce procédé ne donne que difficilement du peroxyde d'azote pur, et celui de M. Ramsay est préférable à cet égard. Il consiste à distiller d'abord un mélange d'acide azotique et d'anhydride arsénieux pour obtenir un liquide bleu verdâtre, mélange de peroxyde d'azote et d'anhydride azoteux, que l'on verse goutte à goutte dans un mélange refroidi d'acide azotique fumant et d'anhydride phosphorique. En chauffant légèrement la masse, l'anhydride azotique transforme l'anhydride azoteux en peroxyde d'azote, que l'on condense dans un récipient refroidi.

372. Propriétés physiques. — Le peroxyde d'azote est liquide à la température ordinaire; par refroidissement, il se solidifie en une masse à peu près incolore, fusible à -10° . Dans le voisinage de cette température, le peroxyde liquide est aussi incolore; mais, en le laissant revenir à la température ambiante, il se colore peu à peu en jaune pâle; à 10° , il est tout à fait jaune; à 15° , il est orangé; et enfin, à 22° , il entre en ébullition en donnant une vapeur rouge brun foncé. Cette vapeur elle-même change de teinte avec la température :

(1) D'autres azotates, comme l'azotate de cuivre, subissent, sous l'action de la chaleur, une décomposition semblable; mais, comme il est impossible de les dessécher complètement, on ne peut les employer pour obtenir le peroxyde d'azote.

à mesure que celle-ci s'élève, sa couleur devient de plus en plus foncée et finit par passer au noir complètement opaque; ce phénomène se démontre très simplement en enfermant de la vapeur de peroxyde d'azote dans deux tubes de verre, que l'on scelle à la lampe, et chauffant l'un au-dessus d'une flamme, tandis que l'autre est maintenu à la température ambiante et sert de témoin.

La densité de vapeur du peroxyde d'azote décroît rapidement entre 30° et 140° pour devenir constante à partir de cette température; c'est ce que montrent les nombres suivants, obtenus par MM. Deville et Troost :

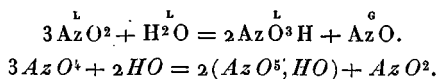
Température.	Densité.	Température.	Densité.
26,7.....	2,65	100,1.....	1,68
49,6.....	2,27	154,0.....	1,58
80,6.....	1,80	183,2.....	1,57

La valeur 1,57 se confond avec la densité théorique correspondant à la formule AzO^2 . La diminution de densité peut s'expliquer soit par ce fait que la vapeur de peroxyde d'azote aurait, aux basses températures, une dilatation supérieure à celle de l'air et qui tendrait vers celle-ci quand la température s'élève, soit par l'existence d'un état allotropique qui correspondrait à la formule Az^2O^4 et qui ne serait stable qu'aux basses températures. Cette hypothèse trouverait un appui assez sérieux dans les changements de teinte que présente la vapeur avec la température.

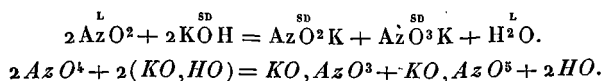
373. Propriétés chimiques. — Le peroxyde d'azote est le plus stable de tous les composés oxygénés de l'azote; néanmoins, il se décompose en azote et oxygène, à une température élevée, et se dissocie sous l'influence d'une série d'étincelles électriques.

Mis au contact de l'eau glacée, le peroxyde d'azote se décompose; on observe la formation de deux couches distinctes : l'une, inférieure, bleue, est riche en acide azoteux; l'autre, verdâtre, contient surtout de l'acide azotique.

Si l'on opère à la température ordinaire, on obtient de l'acide azotique et un dégagement de bioxyde d'azote.



Avec les bases telles que la potasse ou la soude, le peroxyde d'azote se comporte comme avec l'eau glacée, et donne un mélange d'azotite et d'azotate.



C'est donc à tort que le peroxyde d'azote est souvent désigné sous le nom d'*acide hypoazotique*, puisque, mis en présence des bases, il ne donne pas de sels qui lui correspondent.

374. Composition. — Elle résulte de sa formation par l'union de 2^{vol} bioxyde d'azote (1^{vol}Az + 1^{vol}O) et de 1^{vol} d'oxygène; le volume de x de la combinaison, aux températures où sa densité est constante, se déduit de l'équation des poids :

$$\begin{aligned} x\delta &= V'\delta' + V''\delta'', \\ 23x &= 14V' + 16 \times 2V'', \\ x &= \frac{46V'}{23} = 2V'. \end{aligned}$$

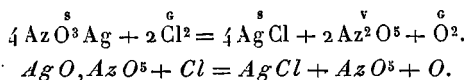
Le peroxyde d'azote est donc formé de 1^{vol} d'azote uni à 2^{vol} d'oxygène, avec condensation d'un tiers.

ANHYDRIDE AZOTIQUE.



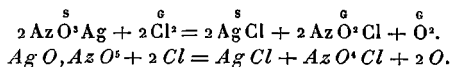
Historique. — L'anhydride azotique a été découvert par H. Sainte-Claire Deville en 1850.

375. Préparation. — Le procédé de Sainte-Claire Deville consiste à faire passer un courant lent de chlore sec sur de l'azotate d'argent bien desséché et légèrement chauffé.



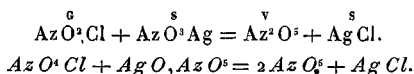
Pour commencer la réaction, il faut d'abord chauffer, vers 100°, le bain-marie dans lequel se trouve le tube en U contenant l'azotate d'argent; on laisse ensuite la température s'abaisser vers 60° et on l'y maintient stationnaire. L'anhydride azotique est condensé dans un tube en U soudé (1) au premier et entouré d'un mélange réfrigérant.

Si l'azotate d'argent était maintenu d'une manière constante à 100°, le chlore ne donnerait que du chlorure d'azotyle.



(1) Le caoutchouc étant fortement attaqué par l'anhydride azotique, on ne peut employer cette substance pour réunir les diverses parties de l'appareil.

Il est donc très vraisemblable que ce composé se forme tout d'abord; la préparation de l'anhydride azotique n'est alors qu'un cas particulier d'un procédé général employé, en Chimie organique, pour préparer les anhydrides, et qui consiste à faire réagir un chlorure d'acide sur le sel d'argent correspondant. On obtient d'ailleurs directement de l'anhydride azotique en faisant réagir le chlorure d'azotyle sur l'azotate d'argent.



L'anhydride azotique s'obtient plus facilement par le procédé de M. Berthelot. On prend de l'acide azotique fumant que l'on place dans un cylindre de verre, refroidi au moyen d'un mélange de glace et de sel, puis l'on y introduit, par petites portions, de l'anhydride phosphorique, en agitant constamment, pour éviter toute élévation locale de température. Quand on a ajouté un poids d'anhydride phosphorique un peu supérieur à celui de l'acide, la masse présente la consistance d'une gelée; au moyen d'un entonnoir, on la fait tomber dans une cornue tubulée, bouchée à l'émeri, et l'on chauffe légèrement; l'anhydride azotique distille et vient se condenser dans un récipient refroidi.

376. Propriétés. — L'anhydride azotique se présente sous forme de cristaux incolores, souvent assez volumineux. Soumis à l'action de la chaleur, il se colore légèrement en jaune, fond à 30° et distille entre 45° et 50°, en se décomposant partiellement.

C'est un corps assez instable : il se décompose déjà à la température ordinaire en oxygène et peroxyde d'azote, de sorte qu'il serait dangereux de le conserver dans des tubes scellés.

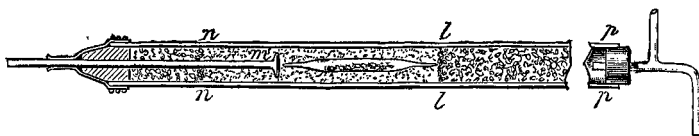
Dans l'air humide, il se transforme en acide azotique. L'anhydride azotique possède un grand pouvoir oxydant : à son contact, le phosphore et le potassium s'enflamment et les matières organiques sont rapidement détruites.

377. Composition. — Gay-Lussac, bien avant que Sainte-Claire Deville eût isolé l'anhydride azotique, avait déterminé le rapport des volumes de l'azote et de l'oxygène qui devaient entrer dans sa composition. Il avait introduit dans un tube très étroit, reposant sur la cuve à eau, 4^{vol} de bioxyde d'azote et 4^{vol} d'oxygène; au bout de peu de temps, il put constater que le volume du mélange avait diminué et que le résidu, formé de 1^{vol}, était de l'oxygène pur; l'eau était devenue fortement acide et renfermait alors de l'acide azotique

pur. Il en résultait évidemment que 4^{vol} de bioxyde d'azote s'étaient combinés à 3^{vol} d'oxygène, et que, par suite, l'anhydride azotique était formé de 2^{vol} d'azote et de 5^{vol} d'oxygène.

Ce résultat a été confirmé par l'analyse en poids qu'a effectuée Sainte-Claire Deville. La méthode qu'il a suivie consistait à décomposer par le cuivre un poids connu d'anhydride azotique et à mesurer le volume d'azote dégagé pour en déduire le poids. Il employait un tube de verre ouvert à ses deux extrémités (*fig. 66*); celui-ci était

Fig. 66.

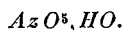


d'abord rempli de tournure de cuivre de *p* en *l*, puis on y introduisait une ampoule contenant un poids connu d'anhydride azotique; on entourait celle-ci de cuivre fin et l'on disposait ensuite, comme l'indique la figure, une baguette de verre renflée en *m*, que l'on entourait elle-même de cuivre fin jusqu'en *n* et de carbonate acide de sodium jusqu'à l'orifice. Le tube était fermé en *p* au moyen d'un bouchon traversé par un tube à deux branches, dont l'une communiquait avec une machine pneumatique, et l'autre, longue de 1^m environ, amenait le gaz sur la cuve à mercure; l'autre extrémité du tube était fermée par un bouchon que traversait facilement la baguette de verre, et le tout entouré d'un tube de caoutchouc conique qui, tout en fermant hermétiquement, permettait de donner à la baguette de verre le mouvement nécessaire pour briser la pointe de l'ampoule.

On commençait par faire le vide pour éliminer l'azote contenu dans le tube, puis on chauffait légèrement le carbonate qui, en se décomposant, remplissait le tube d'anhydride carbonique, et l'on faisait le vide une seconde fois; le tube étant à nouveau rempli d'anhydride carbonique, on chauffait la tournure de cuivre *lp* au rouge vif, le cuivre fin *n* au rouge sombre, et l'on brisait la pointe de l'ampoule. L'oxygène était absorbé par le cuivre, et l'azote se rendait sur la cuve à mercure; quand le dégagement gazeux se ralentissait, on chauffait le cuivre qui entourait l'ampoule, puis finalement le carbonate acide de sodium, pour obtenir un courant d'anhydride carbonique qui balayait tout l'azote contenu dans le tube. En agitant avec une solution de potasse le gaz recueilli sur la cuve à mercure, l'anhy-

dride carbonique était absorbé et, de la mesure du volume de l'azote restant, il était facile de déduire le poids de ce gaz. Deville a ainsi trouvé qu'un poids d'anhydride azotique égal à 108 contenait 28 d'azote, ce qui conduit à le représenter par la formule Az^2O^3 .

ACIDE AZOTIQUE.



Poids moléculaire.... 63 Équivalent..... 63

Historique. — L'acide azotique ou *nitrique* a été mentionné pour la première fois, au IX^e siècle, par Geber, alchimiste arabe, qui l'obtenait par distillation d'un mélange de salpêtre, d'alun et de sulfate de cuivre. Raymond Lulle lui donna, plus tard, le nom d'*eau-forte*. Cet acide était préparé d'une manière courante par les alchimistes pour séparer l'or et l'argent. En 1784, Cavendish fit connaître la nature de ses éléments et, plus tard, Gay-Lussac en fixa les proportions.

378. État naturel. — L'acide azotique ne se rencontre pas à l'état libre dans la Nature; on n'y trouve que certains azotates.

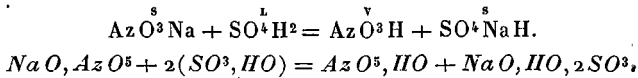
L'eau de pluie, au moment des orages, contient presque toujours de l'azotate d'ammonium.

Il existe au Pérou et au Chili des gisements très importants d'azotate de sodium ou *salpêtre du Chili*, qui semble provenir de l'oxydation à l'air, sous l'influence du ferment nitrique, de la matière azotée d'algues marines. Cet azotate de sodium est aujourd'hui la matière première que l'on emploie presque exclusivement pour la préparation de l'acide azotique et des azotates. Aux Indes et en Égypte, on rencontre de l'azotate de potassium ou *salpêtre*, qui recouvre la surface du sol sur une étendue souvent assez considérable, et enfin, sur tous les murs humides en contact avec des matières organiques azotées, en particulier dans les étables dont les murs sont imprégnés de purin, on voit le mortier se détruire peu à peu et faire place à des efflorescences, qui sont constituées par de l'azotate de calcium, ou *salpêtre des murailles*.

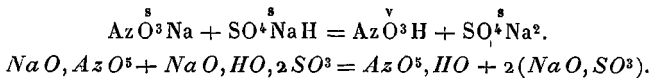
379. Préparation. — L'acide azotique ne se prépare pas dans les laboratoires, et celui que l'on y consomme est fabriqué industriellement.

Autrefois, on employait pour cette préparation l'azotate de potassium; mais, aujourd'hui, on s'adresse presque exclusivement à l'azotate de sodium du Chili, qui coûte moins cher et qui, à poids égal, donne plus d'acide azotique que l'azotate de potassium.

L'azotate de sodium, traité par l'acide sulfurique, se décompose, à une température peu élevée, en laissant dégager de l'acide azotique et se transformant en sulfate acide de sodium.



Si, pour le même poids d'acide sulfurique, on emploie une quantité double d'azotate de sodium, et que l'on élève suffisamment la température, le sulfate acide réagit à son tour sur l'azotate de sodium, dont il met l'acide azotique en liberté en passant lui-même à l'état de sulfate neutre.



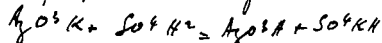
A la température que nécessite cette dernière réaction, une petite quantité d'acide se décompose; il se produit des vapeurs rutilantes, qui communiquent au liquide une couleur orangée, et de l'eau, qui dilue l'acide obtenu. Par suite, si la formation du sulfate neutre de sodium permet de réaliser une économie d'acide sulfurique, elle entraîne la perte d'une certaine quantité d'acide azotique et donne un acide moins concentré.

Pratiquement, on se place dans des conditions intermédiaires entre celles représentées par les deux formules précédentes : on emploie $1^{\text{mol}}, 5$ d'acide sulfurique pour 1^{mol} d'azotate de sodium. De cette façon, l'élimination totale de l'acide azotique se produit à température aussi basse que possible. Le produit que l'on obtient ainsi a une composition voisine de celle représentée par la formule $\text{AzO}^{\text{S}}\text{H}$; on le vend dans le commerce sous le nom d'*acide monohydraté* ou d'*acide fumant*.

L'acide fumant a peu d'emplois; aussi n'en prépare-t-on que de petites quantités et la majeure partie de l'acide fabriqué dans l'industrie renferme, pour 1 molécule d'anhydride, de 4 à 7 molécules d'eau; il marque de 43° à 36° B.

Pour obtenir ces acides étendus, il est naturellement économique de ne pas employer l'acide sulfurique concentré; celui que l'on utilise marque 60° B. et la réaction fournit de l'acide à 4 molécules d'eau. S'il s'agit de préparer un acide plus étendu, on ajoute l'eau nécessaire dans les appareils de condensation; on ne peut songer à employer alors un acide sulfurique de degré inférieur à 60° B., parce qu'il attaquerait trop rapidement les récipients en fonte, où s'opère la réaction.

Enfin, pour certaines applications, on prépare dans l'industrie de suite il faut, si l'on veut dissoudre tout l'azotate de K, sans trop d'eau pesante, mettre la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la transformation et le sulfate et bisulfate, suivant la formule:

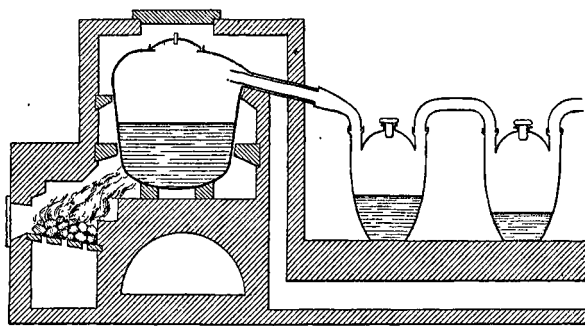


L'on employait pour une molécule de $\text{SO}^{\text{I}}\text{H}^2$ deux molécules de $\text{AzO}^{\text{S}}\text{K}$, il en résulterait toujours du bisulfate de la même quantité de l'expérience, et l'on serait obligé de chauffer jusqu'à la température nécessaire pour que le bisulfate puisse agir sur le reste de l'azotate. Or, à cette température

l'acide azotique *nitreux*, c'est-à-dire renfermant des quantités notables d'acide azoteux et de peroxyde d'azote, qui lui communique une coloration rouge. Cet acide est obtenu en diminuant la proportion d'acide sulfurique et en élevant davantage la température, pour décomposer partiellement l'acide azotique; en général, on ajoute aussi un peu d'amidon à la masse, pour faciliter encore la décomposition. Cet acide contient de notables quantités d'acides sulfurique et chlorhydrique et a une action oxydante plus énergique que l'acide incolore.

L'appareil le plus avantageux pour effectuer la préparation de l'acide azotique est une grande cornue en fonte (*fig. 67*) pouvant

Fig. 67.



recevoir 250^{kg} d'azotate de sodium. Cette cornue présente à la partie supérieure, pour l'introduction de l'azotate, une large ouverture circulaire qui, pendant l'opération, est fermée au moyen d'un couvercle, luté avec un mélange d'argile et de plâtre; ce couvercle est lui-même percé d'un trou par lequel on introduit l'acide et que l'on ferme ensuite avec un tampon en terre réfractaire. La cornue est placée au milieu d'un fourneau disposé de telle sorte que la flamme puisse l'entourer complètement, car les vapeurs d'acide azotique, qui attaquent fortement la fonte à basse température, exercent sur elle une action bien moins vive à température élevée.

Le col de la cornue est garni intérieurement d'un tube en grès, qui preserve le métal du contact de l'acide liquide et qui vient s'engager dans une allonge en poterie le raccordant aux appareils de condensation.

La condensation s'effectue, comme pour l'acide chlorhydrique, dans une série de bonbonnes (6 ou 8); la dernière communique soit avec une tour de condensation, remplie de coke et alimentée par de

l'eau, soit avec un condenseur de Gay-Lussac, si l'on prépare l'acide sulfurique dans la même usine.

L'acide contenu dans les premières bonbonnes est assez concentré pour être livré au commerce; celui des dernières est un acide faible que l'on emploie à la place d'eau pour faciliter la condensation dans l'opération suivante.

x Au début de l'opération, et surtout dans la préparation de l'acide fumant, il se dégage des vapeurs rutilantes, parce que l'acide sulfurique en excès déshydrate l'acide azotique et que l'anhydride se dédouble alors en oxygène et peroxyde d'azote; aussi, pour diminuer cette perte, faut-il n'élever la température que très lentement. A la fin, les vapeurs rouges apparaissent à nouveau parce que, la température s'élevant dans la cornue, l'acide azotique se trouve alors décomposé.

380. *Blanchiment de l'acide azotique.* — D'après ce qui précède, on voit que l'acide azotique renfermera toujours un peu de peroxyde d'azote; ce dernier doit être éliminé pour la plupart des usages auxquels l'acide est destiné. On *blanchit* l'acide en le maintenant dans des touries en grès à une température voisine de 80°, en même temps qu'on y fait passer un courant d'air; l'air ainsi chargé de produits nitreux est ensuite dirigé dans une tour spéciale de condensation ou dans un condenseur Gay-Lussac.

381. *Impuretés et purification de l'acide du commerce.* — L'acide, préparé comme nous l'avons indiqué, n'est pas pur; il renferme presque toujours de l'acide sulfurique entraîné mécaniquement, de l'acide chlorhydrique et des traces d'iode provenant des chlorures et iodates contenus dans l'azotate de sodium, un peu d'azotate de fer et les sels de l'eau ajoutée dans les appareils de condensation.

L'acide chlorhydrique se reconnaît facilement au précipité que donne l'azotate d'argent (138) dans l'acide étendu d'eau, et l'acide sulfurique à celui que donne, dans les mêmes conditions, l'azotate de baryum (294).

Pour purifier le produit, on y verse de l'azotate d'argent jusqu'à cessation de précipité, on laisse déposer le chlorure et l'on décante, puis on ajoute de l'azotate de baryum. Le liquide clair, séparé du sulfate insoluble, est introduit dans une cornue de verre et distillé en laissant de côté les premières et les dernières portions.

L'azotate de plomb, dont le chlorure et le sulfate sont insolubles, peut être employé seul à la place des azotates d'argent et de baryum.

L'acide azotique pur est incolore; il se volatilise sans résidu et, étendu d'eau, il ne se trouble ni par l'azotate d'argent, ni par l'azotate de baryum.

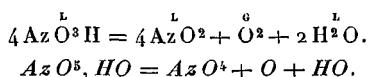
382. *Hydrates azotiques; leurs propriétés physiques.* — On connaît deux combinaisons de l'anhydride azotique avec l'eau.

En faisant dissoudre, jusqu'à saturation, de l'anhydride azotique

dans l'acide azotique fumant, on obtient un liquide qui, refroidi à -10° , se prend en une masse cristalline répondant à la formule Az^2O^5 , $2AzO^3H$ ou $2AzO^5, HO$. Cet hydrate fume à l'air, se dissout dans l'eau avec élévation de température et se dédouble facilement en anhydride et acide azotique. Ses propriétés sont intermédiaires entre celles de ces deux corps.

L'acide fumant, vendu comme acide monohydraté et préparé ainsi que nous l'avons dit, est un liquide dont la densité à 15° est 1,49, mais qui renferme plus d'eau que ne le veut la formule AzO^3H ; l'acide qui répond exactement à cette formule est désigné sous le nom d'*acide azotique réel*, pour le distinguer de l'acide monohydraté du commerce. Il s'obtient en mélangeant, à basse température, de l'azotate de potassium desséché avec un grand excès d'acide sulfurique concentré et soumettant la masse à la distillation dans le vide. Pour éviter les soubresauts dans cette opération, on laisse rentrer dans le mélange, par un tube très fin, de petites bulles d'anhydride carbonique. On recueille ainsi un liquide complètement incolore, répandant d'épaisses fumées à l'air humide et ayant une densité de 1,53 à 15° .

L'acide réel, de même que l'acide fumant pur, se décompose à la température ordinaire; cette décomposition, qui est lente dans l'obscurité, est assez rapide à la lumière.



La décomposition est plus rapide encore sous l'influence de la chaleur; aussi ne peut-on observer pour cet hydrate une température d'ébullition constante. L'ébullition commence vers 86° , puis la température s'élève peu à peu et atteint 123° , quand les trois quarts de l'acide ont passé à la distillation; à partir de ce moment, la température reste constante jusqu'à la fin. Le liquide qui distille alors est incolore, sa densité est égale à 1,42 et l'analyse montre qu'il renferme 58,3 pour 100 d'anhydride azotique.

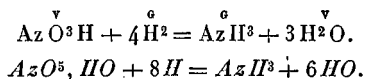
C'est ce même liquide que l'on obtient toujours, comme produit final, dans la distillation des mélanges d'acide azotique et d'eau; on l'a souvent regardé comme un composé défini, que l'on appelle l'*acide quadrihydraté* et que l'on représente par la formule Az^2O^5 , $4H^2O$ ou AzO^5 , $4HO$, bien que cette formule corresponde à 60 pour 100 d'anhydride. D'ailleurs, il résulte des expériences de M. Roscoë que

la composition de ce liquide change avec la pression sous laquelle a lieu l'ébullition, de sorte que l'on se trouve en présence d'un phénomène semblable à celui observé pour les solutions d'acide chlorhydrique (136). La température d'ébullition reste constante quand la composition de la vapeur est devenue la même que celle du liquide qui la fournit; mais la fixité de la composition du liquide qui distille sous une pression donnée ne prouve nullement que ce liquide soit un hydrate défini.

383. Propriétés chimiques. — L'acide azotique est un agent d'oxydation très énergique.

Parmi les métalloïdes, il n'y en a que quatre sur lesquels il n'ait pas d'action; ce sont : le chlore, le brome, l'oxygène et l'azote. Les autres sont portés à leur maximum d'oxydation, à moins que le composé le plus oxygéné ne soit pas stable à la température à laquelle la réaction s'opère.

Si l'on fait passer sur de la mousse de platine légèrement chauffée de l'hydrogène chargé de vapeurs d'acide azotique, il se forme de l'ammoniac et de l'eau.



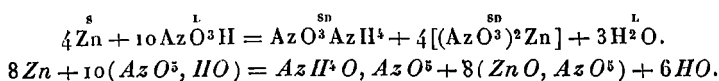
L'iode, le soufre, le phosphore, l'arsenic, le silicium amorphe, se transforment sous son influence en acides iodique, sulfurique, phosphorique, arsénique et silicique. Un morceau de charbon, chauffé au rouge et projeté dans un tube contenant de l'acide azotique, brûle vivement à son contact en dégageant de l'anhydride carbonique. Toutes ces réactions sont d'autant plus vives que l'acide employé est plus concentré.

Il résulte naturellement de ce qui précède que l'acide azotique fera passer au maximum d'oxydation les oxydes inférieurs des métalloïdes; ainsi il transforme les acides sulfureux et arsénieux en acides sulfurique et arsénique.

L'acide azotique attaque tous les métaux, à l'exception de l'or, du platine et de quelques métaux analogues; en général, ces métaux se transforment alors en azotates; cependant l'étain, dans ces conditions, donne une poudre blanche insoluble, l'acide métastannique $\text{Sn}^5 \text{O}^{11} \text{H}^2 + 4 \text{H}^2 \text{O}$.

Quant aux produits de réduction de l'acide azotique, ils varient avec la concentration, la température et le degré d'oxydabilité du

métal considéré. A la température ordinaire, certains métaux ⁽¹⁾ ne sont attaqués que par l'acide concentré : c'est le cas de l'argent et du mercure; avec ces métaux, peu oxydables, il se dégage du bioxyde d'azote (364). D'autres métaux, sur lesquels l'acide concentré a peu d'action, réagissent sur l'acide étendu : cela s'observe pour le fer et l'étain, et leur oxydation est accompagnée de la formation d'un mélange de bioxyde et de protoxyde d'azote, d'azote et d'ammoniaque en proportions variables avec la concentration de l'acide employé. La formule suivante rend compte de la formation d'ammoniaque avec l'acide étendu :



Enfin un certain nombre de métaux sont attaqués à la fois par l'acide concentré et par l'acide étendu : tels sont le cuivre, le zinc, le sodium, le potassium; la réaction est, en général, plus vive avec l'acide concentré ⁽²⁾, et si, pour le cuivre, on observe le contraire, c'est que l'azotate de cuivre, étant peu soluble dans l'acide concentré, préserve alors partiellement le métal du contact de l'acide.

La présence du peroxyde d'azote dans l'acide azotique facilite beaucoup l'oxydation des métaux; le fait est très marqué pour le mercure, l'argent et le cuivre.

384. *Fer passif*. — On admet généralement que l'acide azotique fumant n'attaque pas le fer et lui communique la propriété de n'être plus attaqué par l'acide ordinaire, qui, avant le contact de l'acide fumant, l'attaquait énergiquement : c'est le phénomène de la *passivité* du fer que l'on fait cesser en touchant le métal passif avec une tige de fer ordinaire ou un fil de cuivre.

En réalité, le fer est toujours attaqué par l'acide azotique, quel que soit son degré de concentration; seulement le mode d'attaque varie avec la concentration et la température. On peut observer soit une attaque lente et sans dégagement gazeux, soit une attaque vive accompagnée alors d'un dégagement gazeux. A la température ordinaire, l'acide fumant donne lieu à une attaque lente, et c'est l'absence de dégagement gazeux qui avait fait croire à une absence d'attaque.

Avec du fer parfaitement décapé, c'est-à-dire bien exempt d'oxyde, l'attaque lente se produit, à la température ordinaire, pour tout acide de densité supé-

⁽¹⁾ Les résultats que nous indiquons ici sont relatifs à des métaux massifs; les métaux pulvérulents présentant une grande surface, une action relativement faible pourrait donner lieu à une élévation de température, qui modifierait les conditions expérimentales.

⁽²⁾ Avec le potassium et le sodium, l'acide fumant donne lieu à une explosion.

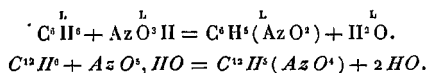
rieure à 1,21, qu'il y ait eu ou non contact préalable avec l'acide fumant. La valeur minima de la densité, à partir de laquelle commence l'attaque avec dégagement gazeux, croît avec la température.

Quand le fer est partiellement oxydé (ce qui a toujours lieu si l'on n'a pas pris de précautions spéciales), l'attaque avec dégagement gazeux se produit dans l'acide ordinaire, parce que la dissolution de l'oxyde dans l'acide élève la température du métal jusqu'au point où l'attaque vive est possible. Le contact du fer oxydé avec l'acide fumant ne modifie que l'oxyde, en le rendant inattaquable par l'acide ordinaire, et, si un fil de cuivre fait cesser la passivité de ce fer oxydé, c'est que le contact des deux métaux détermine un couple qui réduit la couche superficielle d'oxyde modifié, et met à nu une couche d'oxyde non modifié, que l'acide dissout immédiatement avec élévation de température.

385. *Action sur les matières organiques.* — L'acide azotique attaque presque toutes les matières organiques.

Dans certains cas, cette action est un simple phénomène d'oxydation : le sucre, l'amidon, sont transformés par lui en acide oxalique. L'oxydation est quelquefois assez vive pour que la substance prenne feu ; c'est ainsi que l'essence de térébenthine s'enflamme quand on y verse de l'acide azotique fumant ou, mieux encore, un mélange de cet acide avec l'acide sulfurique.

Mais, le plus souvent, la réaction de l'acide azotique sur les matières organiques, donne naissance à des dérivés de substitution nitrés, c'est-à-dire à des corps qui peuvent être considérés comme dérivant du composé primitif par la substitution du peroxyde d'azote à l'hydrogène. La benzine, traitée par l'acide azotique, donne un composé liquide possédant la même odeur que l'essence d'amandes amères et que l'on appelle la *nitrobenzine*.



Dans les mêmes conditions, le phénol C^6H^6O peut se transformer en phénol mono, bi ou trinitré : ce dernier constitue l'acide picrique $C^6H^3(AzO^2)^3O$.

La nitroglycérine, le coton-poudre, sans être, à proprement parler, des dérivés de substitution nitrés, s'obtiennent d'une manière analogue en partant soit de la glycérine, soit du coton.

La plupart de ces corps détonent sous l'influence soit d'un choc violent, soit d'une température plus ou moins élevée.

Enfin, les matières animales, telles que la peau, les plumes, la soie, sont profondément altérées par l'acide azotique : celui-ci les transforme d'abord en acide picrique qui leur communique sa coloration jaune, puis les désorganise, si l'action est suffisamment prolongée.

386. *Composition.* — Nous avons vu (377) comment le rapport des éléments de l'anhydride azotique avait été déterminé, et il ne nous reste, pour connaître la composition des hydrates de l'anhydride azotique, qu'à indiquer comment on a pu déterminer la quan-

tité d'eau unie à l'anhydride. Cette détermination repose sur la connaissance du rapport des poids de baryte caustique et d'anhydride azotique contenus dans l'azotate de baryum, rapport établi par Sainte-Claire Deville de la manière suivante.

Une ampoule contenant un poids connu d'anhydride azotique a été brisée sous l'eau; on a traité la solution par un excès d'eau de baryte, puis on a dirigé dans le liquide un courant d'anhydride carbonique, de façon à éliminer l'excès de baryte à l'état de carbonate de baryum insoluble. Par filtration, on a obtenu un liquide renfermant tout l'anhydride azotique à l'état d'azotate de baryum; ce sel a été séparé par évaporation, séché à 170°, puis pesé; la différence entre son poids et celui de l'anhydride employé donnait le poids de baryte combinée. Cette analyse a été contrôlée par la détermination du poids de sulfate de baryum que donne l'azotate par addition d'acide sulfurique. Les résultats, entièrement concordants, ont montré que 54^{gr} d'anhydride azotique se combinaient à 76^{gr}, 5 de baryte caustique.

C'est cette même méthode que les chimistes, qui ont étudié les hydrates azotiques, ont suivie pour déterminer la teneur en eau de ces composés. Ils ont déterminé soit le poids d'azotate de baryum, soit celui de sulfate fourni par un poids connu de l'hydrate, traité comme nous venons de l'indiquer pour l'anhydride; c'est ainsi que M. Franchimont a pu reconnaître que l'acide fumant renfermait toujours un peu plus de 9^{gr} d'eau pour 54^{gr} d'anhydride, et que l'acide réel correspondait exactement à ces proportions.

387. Caractères de l'acide azotique et des azotates. — L'acide azotique est un acide monobasique; il colore en jaune les matières organiques azotées telles que les plumes.

Tous les azotates sont solubles dans l'eau, à l'exception des azotates basiques (sous-azotate de bismuth); ils sont peu solubles dans l'acide azotique concentré.

Les azotates, chauffés avec de la tournure de cuivre et de l'acide sulfurique, laissent dégager du bioxyde d'azote qui, à l'air, se transforme immédiatement en vapeurs rutilantes.

Quand on mélange une solution d'azotate avec son volume d'acide sulfurique concentré, exempt de composés nitreux, et qu'après refroidissement on verse goutte à goutte sur ce liquide une solution concentrée de sulfate ferreux, on observe, à la surface de séparation, une coloration rose ou brune, suivant la quantité d'azotate contenue dans le liquide. Cette réaction très sensible est due à la formation de bioxyde d'azote, qui se dissout ensuite dans le sulfate ferreux, en lui communiquant la coloration observée.

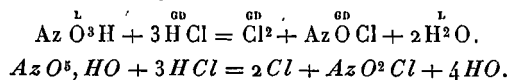
Enfin une réaction, également très sensible, des azotates repose sur leur transformation en ammoniac facile à caractériser (337). La solution d'azotate

est additionnée de potasse jusqu'à réaction alcaline; on ajoute un morceau de zinc et un morceau de fer et l'on chauffe: l'hydrogène naissant (90) réduit l'acide azotique et l'ammoniac se dégage.

Ces réactions appartiennent aussi aux azotites, mais nous avons dit (370) comment on les distinguait des azotates.

388. Usages. — L'acide azotique a des usages assez nombreux; il sert à la fabrication de l'acide sulfurique, à la préparation de l'eau régale, d'un grand nombre d'azotates et enfin à celle de la plupart des explosifs (acide picrique, coton-poudre, nitroglycérine). On l'emploie aussi pour la gravure sur métaux.

389. Eau régale. — On désigne sous ce nom un mélange d'acides azotique et chlorhydrique, qui est fréquemment employé pour dissoudre les métaux précieux et un certain nombre d'autres substances. Ce mélange, qui, au moment de sa préparation, est incolore, se colore peu à peu, surtout sous l'influence de la chaleur, et renferme alors du chlore et du chlorure de nitrosyle $AzOCl$.



La propriété que possède l'eau régale de dissoudre l'or et le platine paraît due uniquement au chlore qu'elle renferme.

ANHYDRIDE PERAZOTIQUE.

390. Ce composé prend naissance lorsqu'on soumet à l'action de l'effluve un mélange d'oxygène et d'azote ou de peroxyde d'azote. La production de ce composé, comme celle de l'ozone, est favorisée par un abaissement de température.

L'anhydride perazotique est caractérisé par un spectre d'absorption différent de ceux de l'ozone et du peroxyde d'azote. Il se décompose au contact de l'eau en oxygène, acide azoteux et acide azotique.

PHOSPHORE.

$$P^4 = 22^{\text{lit}}, 32.$$

$$P = 5^{\text{lit}}, 58.$$

Poids atomique..... 31

Équivalent..... 31

Historique. — Le phosphore a été découvert au xvii^e siècle par Brandt, alchimiste de Hambourg, qui le retira de l'urine. Celui-ci tint son procédé secret, et ce n'est que quelques années plus tard que Künckel et Boyle, chacun de leur côté, parvinrent aussi à extraire le phosphore de l'urine par des procédés qui furent rendus publics. Mais l'urine renferme de si petites quan-

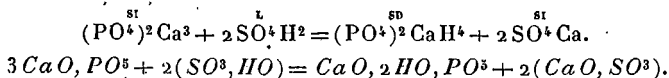
tités de phosphatés, que le phosphore ne serait encore aujourd'hui qu'un simple objet de curiosité, si Gahn et Scheele n'avaient démontré l'existence de l'acide phosphorique dans les os des animaux et indiqué, pour l'en extraire, un procédé qui, légèrement modifié, a été suivi jusque dans ces dernières années.

391. **État naturel.** — Le phosphore, étant très altérable, ne peut se rencontrer à l'état libre dans la Nature; mais ses combinaisons avec l'oxygène et certains oxydes métalliques y sont assez répandues. Nous citerons surtout l'*apatite* $3[(PO^4)^2Ca^3] + Ca(Cl^2, Fl^2)$, qui est une combinaison de phosphate tricalcique et de chlorure de calcium avec substitution partielle du fluor au chlore, et le phosphate de calcium amorphe, ou *phosphorite*, que l'on trouve en masses compactes ou terreuses, toujours mélangées d'argile, de carbonate de calcium, d'oxyde de fer et de matières organiques. La phosphorite est assez abondante en France : on en trouve beaucoup dans les départements du Lot et du Lot-et-Garonne, et l'on en a découvert en Picardie des gisements très importants.

Les os des animaux supérieurs renferment du phosphore à l'état de phosphate de calcium, et la substance cérébrale en contient aussi de petites quantités.

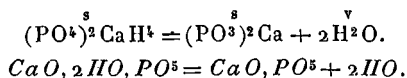
392. **Préparation.** — Le phosphore ne se prépare que dans l'industrie, et, jusqu'à ces dernières années, on a utilisé, pour extraire ce corps des os, le procédé de Scheele modifié par Fourcroy et Vauquelin. Bien que ce procédé ne soit plus suivi aujourd'hui dans son ensemble, nous ne croyons pas inutile de rappeler sommairement en quoi il consistait.

Les os⁽¹⁾ étaient d'abord chauffés au rouge dans un courant d'air, de façon à brûler complètement l'osséine et à isoler ainsi la matière minérale comme résidu de la combustion (*cendre d'os*). Le phosphate tricalcique, qui constitue la majeure partie de la cendre d'os, étant irréductible par le charbon, il fallait transformer ce phosphate en un autre qui fût facilement réductible. C'est dans ce but que la cendre d'os était d'abord traitée par de l'acide sulfurique étendu, en proportion telle que le carbonate de calcium fût complètement décomposé et que le phosphate tricalcique fût transformé en phosphate monocalcique.

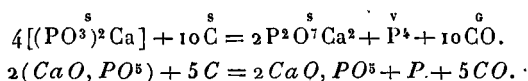


(¹) Les os sont formés d'une matière organique, l'*osséine*, qui représente environ le tiers de leur poids, et d'une matière minérale composée principalement de phosphate tricalcique et de carbonate de calcium; la matière minérale contient de 80 à 85 pour 100 de phosphate.

Le sulfate de calcium, très peu soluble, se déposait et l'on obtenait, après décantation, une solution limpide de phosphate monocalcique. On évaporait ce liquide à siccité, et le résidu, mélangé avec du charbon de bois en poudre, était chauffé à une température suffisante pour convertir le phosphate monocalcique en métaphosphate de calcium.



Enfin, le mélange de métaphosphate et de charbon était chauffé au rouge blanc dans des cornues en terre réfractaire. Les vapeurs, formées par du phosphore, de l'oxyde de carbone, du phosphore d'hydrogène, traversaient une couche d'eau, au fond de laquelle le phosphore se condensait, tandis qu'il restait dans la cornue un résidu, constitué surtout par du pyrophosphate de calcium.



La réaction est, en réalité, très complexe et la formule précédente n'est qu'une approximation assez lointaine.

393. *Procédé Coignet*. — Les inconvénients de la méthode précédente sont : d'abord, la perte de l'osséine et, ensuite, celle d'une partie de l'acide phosphorique sous forme de pyrophosphate de calcium (1). Pour y remédier, MM. Coignet (2) opèrent de la manière suivante.

Les os dégraissés sont d'abord mis en contact, pendant trois jours, avec de l'acide chlorhydrique très étendu : la matière minérale est attaquée, convertie en produits solubles, tandis que l'osséine reste sous forme d'une masse flexible qui, débarrassée par des lavages à l'eau de l'acide qui l'imprègne, servira à la préparation de la gélatine.

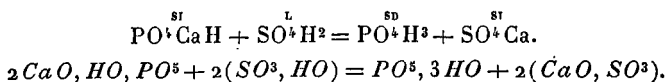
Sous l'influence de l'acide, la partie minérale a subi une transformation semblable à celle de la cendre d'os dans le procédé de

(1) Ce pyrophosphate, qui a été chauffé à une température élevée, est difficilement attaqué par les acides et l'on ne peut, par suite, en extraire le phosphore dans une opération ultérieure.

(2) Il n'existe actuellement que quatre usines où l'on fabrique le phosphore. En France, il y en a deux, l'une à Lyon, l'autre à Givors : elles appartiennent à MM. Coignet et C^e; une troisième se trouve en Angleterre et la quatrième en Russie.

Scheele; la liqueur acide renferme du chlorure de calcium et du phosphate monocalcique, tous deux très solubles. Ce liquide est mélangé avec un lait de chaux en proportions déterminées pour convertir le phosphate monocalcique en phosphate bicalcique insoluble; on laisse le précipité se rassembler au fond de la cuve, on décante le liquide clair, on lave plusieurs fois le phosphate à l'eau froide, et enfin on sépare le précipité de la majeure partie de l'eau qui le baigne.

Le phosphate bicalcique (1) est amené dans un cuvier en bois, où il est mis en contact avec la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour le transformer, non plus en phosphate monocalcique, mais en acide phosphorique.



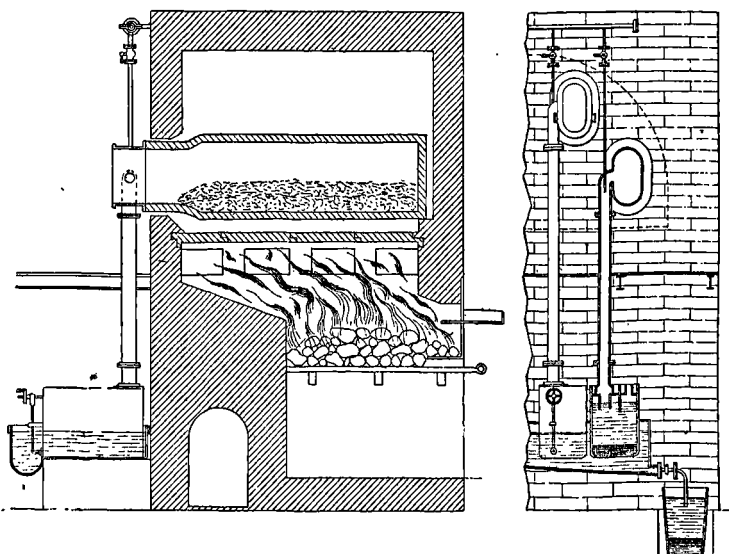
Le mélange est remué au moyen d'un agitateur mécanique en même temps qu'on y fait arriver un courant de vapeur d'eau; celui-ci, en élevant la température du liquide, permet d'obtenir un précipité de sulfate de calcium plus compact et, par suite, plus facile à séparer. En réalité, la décomposition représentée par la formule précédente n'est jamais totale; il s'établit un équilibre entre les acides phosphorique et sulfurique, le phosphate monocalcique et le sulfate de calcium; le liquide renferme alors ces quatre composés, mais l'acide phosphorique s'y trouve en proportion dominante.

Le liquide clair, séparé du sulfate de calcium, est soumis à l'évaporation jusqu'à ce qu'il marque environ 60°B., puis on y incorpore le charbon de bois pulvérisé, qui doit servir à la réduction. De cette manière, le liquide pénètre dans les pores du charbon, et l'on obtient une masse presque solide qui fournit un mélange beaucoup plus homogène que si l'on s'était borné à triturer le charbon avec le produit de l'évaporation à sec du liquide acide. Le mélange est ensuite desséché, à une température voisine du rouge, dans un fourneau à réverbère.

(1) Ce phosphate bicalcique n'est pas le seul phosphate qui serve actuellement à la préparation du phosphore; depuis quelques années, on emploie aussi certaines phosphorites (391) qui renferment de 70 à 90 pour 100 de phosphate tricalcique. Cette phosphorite est d'abord transformée en acide phosphorique par l'action de l'acide sulfurique employé, naturellement, en proportion plus forte que dans le cas du phosphate bicalcique, et, à partir de ce moment, la suite des opérations est la même que pour ce dernier.

La réduction de l'acide phosphorique contenu dans ce mélange s'effectue dans des cornues cylindriques semblables à celles qui sont utilisées pour la fabrication du gaz de l'éclairage. Ces cornues, en terre réfractaire siliceuse, sont au nombre de cinq pour chaque four; elles y sont chauffées, par un foyer unique, à une température comprise entre le rouge vif et le rouge blanc; chaque opération dure soixante-douze heures. A la partie antérieure de chaque cornue (*fig. 68*) est fixé un tuyau métallique amenant les vapeurs (¹) dans une cuve en fonte remplie d'eau et plongée, avec les quatre cuves semblables du même four, dans une bêche commune, contenant

Fig. 68.



de l'eau à une température voisine de 50°; chaque cuve porte à la partie inférieure une ouverture fermée par un bouchon-conique, que l'on manœuvre à l'aide d'un levier; après chaque opération, on fait passer le phosphore des cinq cuves dans la bêche et de là dans un récipient qui est placé à son extrémité.

Le phosphore ainsi obtenu n'est pas pur : il est coloré en noir par

(¹) La vapeur de phosphore, qui est à une température élevée quand elle traverse le tuyau métallique, s'y transforme partiellement en phosphore rouge, et celui-ci finirait par obstruer le tube; pour éviter cet inconvénient, on refroidit brusquement la vapeur de phosphore en faisant arriver un jet de vapeur d'eau à la partie supérieure du tube de dégagement.

différentes substances; il contient du phosphore rouge et une certaine quantité d'acide phosphorique. On purifie ce produit brut au moyen de deux filtrations successives, effectuées, l'une sur du noir animal, l'autre à travers une peau de chamois. Ces deux filtrations doivent se faire entre deux couches d'eau maintenue vers 50° ou 60°.

Le noir animal en grains est placé dans un cylindre métallique au fond duquel vient déboucher un tuyau amenant le phosphore liquide; celui-ci traverse le noir animal de bas en haut, se décolore

presque totalement à son contact, et est recueilli à la partie supérieure, pour être envoyé au second appareil de filtration. Ce dernier (*fig. 69*) est un cylindre vertical dont le fond est formé par une peau de chamois et dont la partie supérieure est fermée par un couvercle boulonné. Le phosphore fondu étant introduit dans le cylindre, on met ce dernier en communication avec un réservoir d'eau situé à 4^m de hauteur : l'eau qui est au-dessus du phosphore exerce sur lui la pression nécessaire pour lui faire traverser la peau de chamois; le phosphore purifié se rassemble dans une bassine placée au-dessous de l'appareil.

Ce phosphore est livré dans le commerce sous forme de prismes triangulaires que l'on obtient en versant le phosphore fondu dans des moules en tôle (*fig. 70*) placés sous une couche d'eau froide; le phosphore fondu est introduit dans ces moules au moyen d'un petit appareil (*fig. 71*) qui permet d'en effectuer le transvasement en maintenant toujours le phosphore entre deux couches d'eau.

Fig. 69.

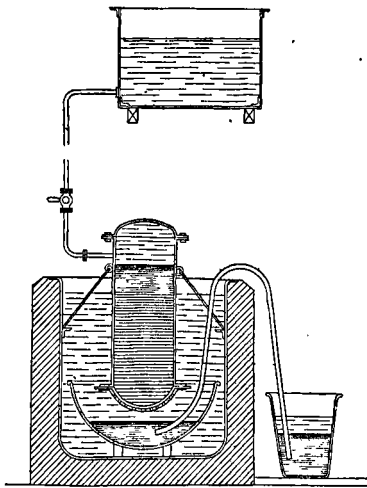


Fig. 70.

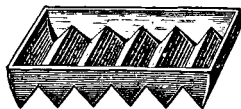
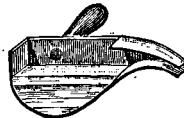


Fig. 71.

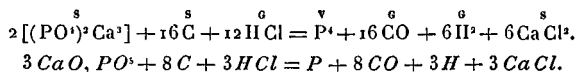


Le phosphore du commerce est d'une pureté suffisante pour la plupart des usages auxquels il est destiné. Pour l'obtenir rigoureu-

sement pur, il faut le distiller dans une atmosphère d'hydrogène ou d'anhydride carbonique.

394. *Procédés divers proposés pour l'extraction du phosphore.* — Ainsi que nous venons de le voir, l'extraction du phosphore des phosphates de calcium exige leur transformation préalable en acide phosphorique. On a cherché à éviter cette opération préliminaire par divers moyens.

Un procédé proposé par M. Cary Montrand consiste à faire réagir l'acide chlorhydrique gazeux, à la température du rouge, sur un mélange de phosphate tricalcique et de charbon.



Dans un autre procédé, dû à Wöhler, on chaufferait au rouge un mélange de phosphate tricalcique, de charbon et de sable siliceux : la silice met en liberté l'acide phosphorique, qui est ensuite réduit par le charbon.

Ces deux procédés n'ont pu être employés jusqu'à ce jour, parce qu'ils exigent une température très élevée et que l'on ne peut construire des vases assez réfractaires pour résister à l'action destructive des matières qu'ils renferment ⁽¹⁾.

395. **Propriétés physiques.** — Le phosphore, préparé comme nous venons de l'indiquer, ou *phosphore blanc*, est tout à fait incolore et transparent, lorsqu'il est pur. A la lumière diffuse, il prend une teinte légèrement ambrée et devient opaque. Sous l'influence prolongée de la lumière, il se transforme partiellement en phosphore rouge. C'est un corps assez mou, que l'ongle raye facilement; un bâton de phosphore peut être courbé plusieurs fois sans se rompre; des traces de matières étrangères lui enlèvent cette propriété et le rendent cassant. Sa densité, à 10°, est 1,83; il fond à 44°,3, en donnant un liquide très réfringent qui se maintient facilement en surfusion.

Le phosphore entre en ébullition à 278° et donne une vapeur incolore dont la densité, égale à 4,42, reste constante entre 300° et 900° environ; à partir de cette température, elle décroît et prend la valeur 3,147 vers 1400°. La tension de vapeur du phosphore est assez sensible à la température ordinaire : un morceau de cette substance, abandonné dans un tube privé d'air, se sublime graduellement et fournit sur les parois des cristaux très nets de phosphore.

Le phosphore est insoluble dans l'eau et faiblement soluble dans

(1) Cependant, une usine anglaise essaye actuellement l'exploitation du procédé Wöhler, en ayant recours à l'arc voltaïque comme mode de chauffage.

l'éther, l'alcool, l'essence de térébenthine; il est très soluble dans le sulfure de carbone et le trichlorure de phosphore. Ces solutions sont assez dangereuses à manier : les dissolvants, qui sont très volatils, s'évaporent à l'air et laissent un dépôt de phosphore divisé qui s'enflamme spontanément à la température ordinaire.

396. *Phosphorescence.* — Le phosphore paraît lumineux dans l'obscurité, lorsqu'il est au contact de l'air; c'est à cette propriété qu'il doit son nom. Ce phénomène est corrélatif de l'oxydation du phosphore : on ne l'observe ni dans le vide barométrique, ni dans l'hydrogène, ni dans l'azote, absolument exempts d'oxygène libre; il ne se produit pas non plus dans l'oxygène pur, à la pression de 76^{cm} et à une température inférieure à 20° : on sait, en effet, que le phosphore ne s'oxyde pas dans ces conditions (397).

Pour chaque température, il existe une limite supérieure de la pression de l'oxygène au-dessus de laquelle la phosphorescence n'a plus lieu; cette limite croît avec la température et elle est la même que celle qui correspond à l'oxydation. Enfin la phosphorescence est entravée par la présence, même en quantités très faibles, d'un certain nombre de gaz ou de vapeurs, tels que l'acide sulfhydrique, l'éthylène, l'éther, l'essence de térébenthine.

La phosphorescence est la propriété à laquelle on a le plus souvent recours pour caractériser le phosphore dans les cas d'empoisonnement.

397. *Propriétés chimiques.* — Le phosphore se combine directement à tous les corps simples, à l'exception de l'hydrogène, de l'azote et du carbone.

La combinaison du phosphore avec les métalloïdes de la première famille est très vive : le phosphore s'enflamme dans ces corps gazeux et détone lorsqu'on le met au contact des mêmes corps à l'état liquide; chacun de ces métalloïdes forme avec le phosphore deux composés, et celui que l'on obtient dépend des proportions des substances réagissantes.

À la température ordinaire, le phosphore absorbe l'oxygène de l'air et se transforme en anhydride phosphoreux ou en un mélange de composés acides, suivant que l'air est sec ou humide. Cette oxydation présente une particularité très remarquable : à une température donnée, elle ne se produit pas dans l'oxygène *pur*, si la pression de ce gaz dépasse une certaine valeur limite. Ainsi, il résulte des recherches de M. Joubert que, pour que le phosphore puisse s'oxyder

dans l'oxygène pur à la température de 15° , il faut que la pression de ce gaz soit inférieure à 666^{mm} ; l'oxydation n'a lieu sous la pression de 760^{mm} que si la température est supérieure à 19° , 2. Dans l'air atmosphérique à la pression de 760^{mm} , l'oxydation est possible à la température de 15° , parce que la pression propre de l'oxygène qui y est contenu est inférieure à 666^{mm} .

L'oxydation lente du phosphore est toujours accompagnée de la formation d'une certaine quantité d'ozone, et il serait très possible que l'odeur alliagée, que l'on attribue au phosphore et qui est identique à celle de l'ozone, soit uniquement due à la présence de ce gaz autour du phosphore exposé à l'air.

Cette oxydation est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur qui peut, si le phosphore repose sur un corps mauvais conducteur, donner lieu à une élévation de température suffisante pour amener son inflammation : en effet, le phosphore prend feu dans l'air vers 60° . Cette grande inflammabilité du phosphore en rend le maniement très dangereux : il faut toujours le conserver dans des vases remplis d'eau et se garder de tenir à la main un bâton de phosphore, sans le plonger fréquemment dans ce liquide pour le refroidir.

Dès que le phosphore a pris feu dans l'oxygène, la température s'élève rapidement et la combustion est accompagnée d'une lumière très vivè; le produit de la combustion est de l'anhydride phosphorique.

La combustion du phosphore peut même se produire sous l'eau : il suffit de faire arriver un courant d'oxygène dans du phosphore liquide, fondu sous une couche d'eau, pour voir la combinaison se produire avec dégagement de lumière.

Avec le soufre, le phosphore se combine aussi très facilement : à une température voisine de 100° , la combinaison des deux corps est accompagnée d'une violente détonation.

Un grand nombre de métaux se combinent au phosphore à une température plus ou moins élevée pour former des phosphures; cette réaction est utilisée, en particulier, pour la préparation du phosphure de cuivre.

Avec les corps composés, la plupart des réactions que donne le phosphore résultent de sa grande affinité pour l'oxygène : c'est donc un corps réducteur.

Vers 250° , l'eau donne, avec le phosphore, du phosphure d'hydrogène et de l'acide phosphorique. L'acide sulfurique est transformé à chaud en anhydride sulfureux. L'acide azotique fumant peut donner

lieu, à froid, à une explosion; l'acide étendu l'attaque à chaud et il se forme de l'acide phosphorique et du bioxyde d'azote. Les solutions alcalines donnent à chaud du phosphore d'hydrogène et un hypophosphite (405).

Enfin le phosphore est un des poisons les plus violents que l'on connaisse : son action toxique paraît due à sa grande oxydabilité, d'où résulte la disparition de l'oxygène contenu dans le sang. Le seul contre-poison du phosphore est l'essence de térébenthine qui semble lui enlever la propriété de s'unir à l'oxygène du sang comme elle s'oppose à son oxydation dans un espace d'air limité.

398. Usages. — La principale application du phosphore est la fabrication des allumettes. Ces allumettes, formées par de petits prismes de bois de peuplier, sont rendues inflammables de la manière suivante : on plonge d'abord leur extrémité, sur une hauteur de 1^{cm} environ, dans un bain de soufre fondu; puis, après refroidissement, on recouvre ce soufre sur une hauteur de 3^{mm} d'une pâte demi-fluide composée de :

	Parties.		Parties.
Phosphore.....	3	Gomme.....	3
Bioxyde de plomb.....	2	Vermillon.....	0,1
Sable fin.....	2	Eau.....	5

Ces allumettes sont desséchées à l'étuve; il suffit d'un frottement sur un corps rugueux pour enflammer l'extrémité.

En raison de son action toxique, on utilise aussi le phosphore pour préparer la pâte phosphorée destinée à la destruction des animaux nuisibles. Enfin une assez grande quantité de phosphore est transformée, dans l'usine même où on le produit, soit en phosphore rouge, soit en phosphore de cuivre destiné à la fabrication du bronze phosphoreux.

PHOSPHORE ROUGE.

Historique. — Le phosphore rouge est une modification allotropique du phosphore blanc, dont la nature simple a été mise en évidence par Schrötter en 1845.

399. Préparation. — La préparation du phosphore rouge est basée sur l'action qu'exerce la chaleur sur le phosphore blanc. Industriellement, on effectue la transformation dans une grande marmite de fonte (*fig. 72*), qui peut recevoir 200 kilogrammes de matière, et qui est fermée par un couvercle fixé au moyen de vis de pression. Celui-ci est traversé par un tube métallique, plongeant jusqu'au centre de la chaudière et destiné à recevoir le thermomètre qui servira à régler la température; il porte, en outre, un orifice (1)

(1) L'orifice doit être assez étroit pour s'opposer au renouvellement de l'air dans

permettant aux vapeurs, qui se produisent au commencement de l'opération, de s'échapper dans l'atmosphère.

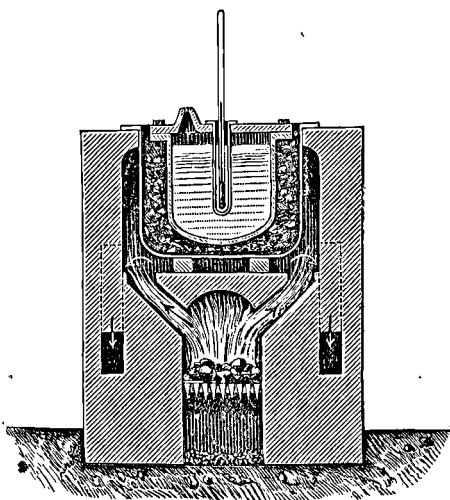
La marmite qui contient le phosphore n'est pas chauffée à feu nu; elle est entourée d'une seconde marmite concentrique et l'intervalle compris entre les deux est rempli de tournure de fer, de façon à obtenir une température aussi égale que possible en tous les points.

L'opération dure quinze jours : on chauffe d'abord lentement jusqu'à 100° , pour éliminer complètement l'eau qui a été introduite avec le phosphore; on élève ensuite progressivement la température jusqu'à 280° , et on l'y maintient pendant les deux derniers jours. Comme la transformation s'effectue sous la pression atmosphérique, il est important de n'élever la température que très lentement afin d'éviter la vaporisation du phosphore qui, sous cette pres-

sion, bout à 278° . De plus, cette transformation s'effectuant avec dégagement de chaleur, il faut, pour la même raison, ne pas opérer sur une trop grande masse de phosphore, car le dégagement de chaleur deviendrait tel qu'une grande partie du phosphore se vaporiserait, et cette vaporisation ne serait pas sans présenter quelque danger.

Quand l'opération est terminée, on obtient, après refroidissement, une masse compacte, très dure et qui adhère fortement aux parois de la marmite. On plonge cette dernière dans l'eau, puis, à l'aide d'un ciseau et d'un marteau, on brise la masse qui y est contenue. Les fragments de produit brut sont ensuite pulvérisés sous l'eau, au moyen d'une meule. Ce phosphore rouge pulvérisé retient encore un peu de phosphore blanc, qui le rendrait inflammable à l'air; on l'en

Fig. 72.



la chaudière et, par suite, à l'oxydation du phosphore qui en serait la conséquence. En pratique, une petite quantité de vapeur de phosphore vient brûler à l'orifice pendant les premiers jours.

débarrasse en le chauffant avec une solution de soude étendue, qui transforme le phosphore blanc en hypophosphite (403) et laisse le phosphore rouge inaltéré. Ce dernier est enfin lavé à l'eau jusqu'à ce que ce liquide ne présente plus de réaction alcaline, puis on le sèche à basse température.

400. *Circonstances diverses dans lesquelles le phosphore rouge se produit.* — L'action de la chaleur n'est pas la seule qui puisse déterminer la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge : celle-ci se produit aussi sous l'influence de la lumière, de l'électricité et de certaines actions chimiques, avec cette différence, cependant, que la transformation n'est plus réversible, comme cela s'observe dans le cas de la chaleur.

Pour obtenir la transformation avec la lumière, il suffit d'exposer aux rayons solaires le phosphore blanc soit solide, soit dissous dans le sulfure de carbone; au bout de peu de temps, le phosphore blanc se recouvre d'un enduit rouge, et la solution laisse déposer le phosphore rouge insoluble.

Une série d'étincelles d'induction traversant un tube contenant de la vapeur de phosphore raréfiée fait bientôt apparaître sur les parois un dépôt de phosphore rouge.

Enfin, en faisant tomber un petit fragment d'iode dans du phosphore fondu et maintenu vers 180° , dans une atmosphère d'anhydride carbonique, on obtient la transformation presque immédiate du phosphore blanc en phosphore rouge.

Dans tous les cas, la transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur, qui est égal à 19^{Cal} ,2 pour le passage du phosphore blanc au phosphore rouge cristallisé.

401. Transformation du phosphore blanc en phosphore rouge.

— La transformation du phosphore a fait l'objet de nombreuses expériences dues à M. Lemoine et à MM. Troost et Hautefeuille. Cette transformation présente une assez grande complication apparente; mais tous les faits observés s'interprètent d'une façon satisfaisante de la manière suivante.

Le phosphore peut se présenter sous quatre états différents : phosphore rouge solide, phosphore blanc solide, phosphore blanc liquide, vapeur de phosphore. L'état stable du phosphore aux températures peu élevées est le phosphore rouge; on peut cependant obtenir du phosphore blanc, solide ou liquide, en refroidissant rapidement la vapeur de phosphore, mais ces corps se trouvent hors d'équilibre, et ils se transforment lentement en phosphore rouge sous l'influence de la lumière ou de la chaleur (préparation industrielle du phosphore rouge).

Si donc on chauffe du phosphore blanc assez rapidement, il se vaporisera et l'on aura de la vapeur de phosphore en équilibre avec

le phosphore blanc. Cette vapeur possède une tension supérieure à celle de la vapeur en équilibre avec le phosphore rouge; elle se condensera donc partiellement à l'état de phosphore rouge; une nouvelle quantité de phosphore blanc se vaporisera, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on n'ait plus que du phosphore rouge et de la vapeur de phosphore à sa tension d'équilibre avec ce phosphore rouge pour la température de l'expérience.

Si l'on chauffe du phosphore rouge, on a un phénomène de vaporisation simple, la transformation s'arrêtant lorsque la vapeur est en équilibre avec le phosphore rouge.

Dans les deux cas, que l'on parte du phosphore rouge ou du phosphore blanc, lorsque l'équilibre est atteint, on a du phosphore rouge et de la vapeur de phosphore sous une tension qui ne dépend que de la température. L'étude de cet équilibre revient donc à la détermination de la tension de vapeur du phosphore rouge; cette étude a été faite par M. Lemoine.

Le mode d'expérimentation employé par M. Lemoine était le suivant. Un poids connu de phosphore était introduit dans un tube que l'on scellait à la lampe; on chauffait pendant un certain temps à une température donnée, puis on refroidissait brusquement le tube à 100°, en l'arrosant d'eau bouillante. La vapeur de phosphore se condensait dans ces conditions à l'état de phosphore blanc, dont on pouvait déterminer le poids, en le dissolvant dans du sulfure de carbone. Connaissant le poids de cette vapeur et son volume, il était facile de calculer la pression qu'elle possédait à la température de l'expérience. Pour être sûr que la limite était atteinte, M. Lemoine chauffait un certain nombre de tubes dans ces mêmes conditions, les retirait successivement à des intervalles de temps égaux et considérait la limite comme atteinte, lorsque, à plusieurs intervalles, le résultat obtenu était le même.

Voici quelques nombres qui donneront une idée de l'ordre de grandeur des tensions :

Températures.	Tensions limites.
360.....	^{atm} 0,1
487.....	6,8
510.....	10,0
550.....	31,0

402. Propriétés physiques. — Le phosphore rouge a une densité qui est toujours supérieure à celle du phosphore blanc, mais qui

varie avec la température à laquelle cette modification a été préparée. Obtenu à 270°, sa densité est 2,15 et celle-ci devient égale à 2,34 pour la variété cristallisée, préparée à 580°. La teinte du phosphore rouge varie également avec sa température de préparation.

Ces variations de la densité et de la teinte du phosphore rouge montrent que ce corps n'est pas absolument défini, ou, du moins, qu'il existe plusieurs variétés de phosphore rouge.

Soumis à l'action de la chaleur, il se transforme partiellement en phosphore blanc à partir de 260°, et cette transformation a lieu sans qu'on puisse observer la fusion du phosphore rouge, tout au moins jusque vers 580°.

Le phosphore rouge est insoluble dans le sulfure de carbone et dans tous les dissolvants du phosphore blanc.

C'est à tort qu'on lui donne souvent le nom de phosphore *amorphe*, car il est susceptible de cristalliser. MM. Troost et Hautefeuille l'ont obtenu à cet état en effectuant la transformation du phosphore blanc à 580°; antérieurement, M. Hittorf avait fait cristalliser le phosphore rouge en le chauffant avec du plomb, à la température du rouge, dans un tube vide d'air, et traitant la masse après refroidissement par l'acide azotique faible; le plomb se dissout et le phosphore cristallisé reste inattaqué.

403. Propriétés chimiques. — On observe avec le phosphore rouge toutes les réactions que nous avons signalées pour le phosphore blanc, mais naturellement avec une énergie beaucoup moindre, puisque la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge correspond à un grand dégagement de chaleur.

Ainsi, c'est à peine si le phosphore rouge s'oxyde dans l'air à la température ordinaire; il n'est pas phosphorescent et ne s'enflamme dans l'air qu'au-dessus de 260°.

Il n'est attaqué ni par l'acide azotique étendu, ni par les solutions alcalines faibles.

Enfin, tandis que le phosphore blanc est un violent poison, le phosphore rouge bien pur est tout à fait inoffensif.

404. Usages. — Le phosphore rouge est souvent utilisé dans les laboratoires, mais il sert surtout pour la fabrication des allumettes, dites au phosphore rouge, qui présentent, sur celles au phosphore blanc, l'avantage de ne pas être vénéneuses. Le bois de l'allumette est enduit à son extrémité d'un mélange de chlorate de potassium et de sulfure d'antimoine, qui ne s'enflamme que sur un frottoir spécial recouvert lui-même d'un mélange de phosphore rouge et de sulfure d'antimoine.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE.

On connaît actuellement trois combinaisons du phosphore avec l'hydrogène :

Le phosphure d'hydrogène gazeux.....	PH^3	PH^3 .
Le phosphure d'hydrogène liquide.....	P^2H^4	PH^2 .
Le phosphure d'hydrogène solide.....	P^4H^2	P^2H .

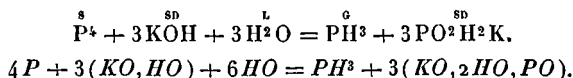
PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX.

$$PH^3 = 22^{\text{lit}}, 32.$$

$$PH^3 = 22^{\text{lit}}, 32.$$

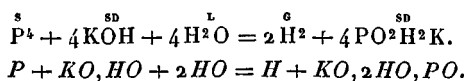
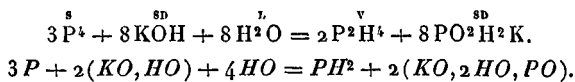
Historique. — Le phosphure d'hydrogène a été découvert, au siècle dernier, par Gengembre; en faisant bouillir du phosphore avec une solution de potasse, il obtint un gaz spontanément inflammable à l'air. Quelques années plus tard, Pelletier et Davy isolèrent un phosphure d'hydrogène gazeux en décomposant l'acide phosphoreux par la chaleur; celui-ci n'était pas spontanément inflammable et fut regardé comme renfermant moins de phosphore que le premier. P. Thenard fit voir que cette différence d'inflammabilité tenait à la présence d'une petite quantité de phosphure liquide dans le gaz de Gengembre.

405. Préparation. — Pour préparer le phosphure d'hydrogène spontanément inflammable, on introduit dans un petit ballon une solution concentrée de potasse et quelques fragments de phosphore, puis on chauffe légèrement : il se forme du phosphure d'hydrogène et de l'hypophosphite de potassium.



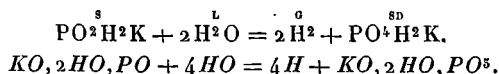
Afin d'éviter les absorptions, on ne doit plonger le tube abducteur dans l'eau que quand le gaz se dégage régulièrement à son extrémité.

En réalité, la réaction n'est pas aussi simple que l'indique la formule précédente, car, dans les mêmes conditions, il se forme aussi du phosphure liquide et de l'hydrogène.



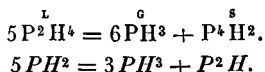
De plus, surtout vers la fin de l'opération, l'hypophosphite se dé-

compose à son tour en donnant de l'hydrogène et du phosphate acide de potassium.



Aussi la proportion d'hydrogène contenu dans ce gaz augmente considérablement à la fin de l'opération, et peut alors atteindre 60 pour 100.

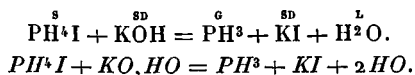
Quant au phosphure liquide, c'est lui qui communique au gaz la propriété de s'enflammer spontanément à l'air, comme il le fait pour tous les gaz combustibles (hydrogène, oxyde de carbone, etc.), dans lesquels on introduit de petites quantités de sa vapeur. En effet, cette propriété de s'enflammer spontanément disparaît quand on soumet le gaz de Gengembre aux actions qui détruisent le phosphure liquide : ainsi il perd cette propriété lorsqu'on l'expose à la lumière, ou bien si l'on agite le gaz avec de l'essence de térébenthine ou de l'acide chlorhydrique; on sait que, dans ces conditions, le phosphure liquide se dédouble en phosphure gazeux et phosphure solide.



Le phosphure non spontanément inflammable peut être obtenu en soumettant à l'action de la chaleur l'acide phosphoreux, qui se dédouble alors en acide phosphorique et phosphure gazeux (435); le gaz ainsi préparé ne contient pas de phosphure liquide, mais renferme un peu d'hydrogène.

Le phosphure, spontanément inflammable ou non, peut être utilisé pour préparer le phosphure gazeux pur; il suffit de faire passer le gaz impur dans une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux : le phosphure gazeux est seul absorbé, et, en chauffant légèrement la solution, il se dégage parfaitement pur.

Enfin, pour obtenir immédiatement du phosphure gazeux pur, on peut avoir recours à une réaction tout à fait comparable à celle que l'on utilise pour préparer l'ammoniac; elle consiste à décomposer l'iodure de phosphonium (1) par une solution alcaline.



✕ (1) Comme nous le verrons, cet iodure de phosphonium peut être obtenu par

406. Propriétés physiques. — Le phosphure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur alliagée caractéristique. Sa densité est 1,214; un litre de ce gaz pèse 1^{gr},57.

Il a été liquéfié à -85° et solidifié à -133° . Très peu soluble dans l'eau, il se dissout assez facilement dans l'alcool et dans l'éther.

407. Propriétés chimiques. — La chaleur et l'électricité décomposent le phosphure d'hydrogène en ses éléments.

Le chlore et le brome réagissent très vivement sur ce composé; l'expérience est assez dangereuse et ne doit guère être tentée qu'en faisant réagir les deux gaz sous l'eau; il se forme alors de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique et de l'acide phosphorique.

L'oxygène décompose aussi le phosphure d'hydrogène, mais le gaz pur ne s'enflamme pas dans l'air, à la température ordinaire, sous la pression atmosphérique; il faut le porter à une température un peu supérieure à 100° . Les produits de combustion sont de l'eau et de l'anhydride phosphorique qui, dans une atmosphère tranquille, s'élève sous forme de couronnes blanches s'élargissant de plus en plus. Le mélange de 1 volume de phosphure d'hydrogène et de 2 volumes d'oxygène détone avec une extrême violence à l'approche d'un corps enflammé; il possède même la propriété curieuse de détoner quand on le soumet à une brusque diminution de pression. Ce phénomène remarquable rappelle la non-phosphorescence du phosphore dans l'oxygène pur à la pression atmosphérique, et sa phosphorescence dans le même gaz sous une pression moindre (396).

La plupart des métaux décomposent à chaud le phosphure d'hydrogène: il se dégage de l'hydrogène et il se forme un phosphure métallique.

Le phosphure d'hydrogène est un gaz très délétère.

408. Analogies avec l'ammoniac. — Par l'ensemble de ses propriétés, le phosphure d'hydrogène se rapproche beaucoup de l'ammoniac.

Il forme, avec les hydracides, des combinaisons solides compa-

union directe du phosphure d'hydrogène et de l'acide iodhydrique; mais, en général, on le prépare en chauffant légèrement l'iode de phosphore avec une petite quantité d'eau; à froid, il se forme de l'acide iodhydrique et de l'acide phosphoreux et, sous l'action de la chaleur, ce dernier se dédouble en donnant du phosphure gazeux, qui s'unit à l'acide iodhydrique pour former l'iode de phosphonium, lequel se sublime dans les parties froides de l'appareil.

rables aux sels ammoniacaux. C'est la combinaison avec l'acide bromhydrique que l'on obtient le plus facilement : il suffit, pour la réaliser, de mélanger sur la cuve à mercure volumes égaux de phosphore d'hydrogène et d'acide bromhydrique.

Avec l'acide iodhydrique, on obtient une combinaison correspondante, l'iodure de phosphonium PH^4I ; elle se forme quand on fait arriver un courant de phosphore d'hydrogène dans un flacon rempli d'acide iodhydrique sec.

Quant à la combinaison de l'acide chlorhydrique avec le même gaz, c'est un corps qui, à la température et à la pression ordinaires, est complètement dissocié, et, par suite, ne peut exister dans ces conditions. M. Ogier a obtenu ce composé en comprimant dans l'appareil de M. Cailletet un mélange à volumes égaux de phosphore d'hydrogène et d'acide chlorhydrique; à la température de 14° , sous la pression de 20^{atm} , les parois du tube se recouvrent de cristaux de chlorure de phosphonium.

Le phosphore d'hydrogène, de même que l'ammoniac, se combine à certains chlorures métalliques tels que les chlorures d'étain et d'antimoine.

Enfin, à propos de la classification des métalloïdes, nous aurons occasion de citer d'autres analogies.

409. Composition. — L'analyse du phosphore d'hydrogène a été l'objet d'un grand nombre de déterminations.

Sa composition en volumes a été déterminée par Buff au moyen de la cloche courbe. Le phosphore d'hydrogène y était décomposé par le cuivre : sous l'action de la chaleur, le phosphore se combine au métal et l'hydrogène est mis en liberté. Un volume V de phosphore d'hydrogène a ainsi fourni un volume $\frac{3V}{2}$ d'hydrogène; le volume x de la vapeur de phosphore se déduit de l'équation des poids :

$$V\delta = \frac{3V}{2}\delta' + x\delta'',$$

$$17V = \frac{3}{2}V + 62x,$$

$$x = \frac{31V}{124} = \frac{V}{4}.$$

Le phosphore d'hydrogène est donc formé par l'union de 1^{vol} de vapeur de phosphore et de 6^{vol} d'hydrogène avec condensation en 4^{vol} ; la formule de ce gaz sera PH^3 .

La composition en poids du phosphore d'hydrogène a été déterminée par Le Verrier. Sa méthode consistait à faire passer un volume connu de phosphore d'hydrogène dans un tube taré contenant du cuivre : l'augmentation de poids de ce tube donnait le poids de phosphore; l'hydrogène était recueilli sur la cuve à eau, et son poids se déduisait de la mesure de son volume.

Le tube de verre était rempli de tournure de cuivre provenant de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène, puis on en faisait la tare. On chassait l'air du tube par un courant de gaz carbonique pur, on chauffait au rouge sombre, et l'on adaptait, à l'une des extrémités, l'appareil qui devait fournir le volume connu de gaz à analyser. La réaction était assez rapide, l'hydrogène se rendait dans une éprouvette, sur la cuve à eau, et, à la fin, on balayait le gaz contenu dans le tube par un courant d'anhydride carbonique. En reportant le tube à cuivre sur la balance, son augmentation de poids donnait le poids du phosphore; le gaz de l'éprouvette était agité avec de la potasse pour éliminer l'anhydride carbonique, et, de la lecture du volume, on déduisait le poids de l'hydrogène.

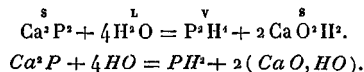
Le Verrier a ainsi trouvé que 34^{gr} de phosphore d'hydrogène sont formés de 31^{gr} de phosphore et de 3^{gr} d'hydrogène.

410. **Caractères du phosphore d'hydrogène.** — L'odeur du phosphore d'hydrogène est tout à fait caractéristique lorsqu'on a affaire à un gaz isolé. Quand il est mélangé à d'autres gaz, il peut en être séparé au moyen de la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux, qui l'absorbe facilement et le laisse ensuite dégager sous l'action de la chaleur; il faut toutefois remarquer que ce réactif absorbe un assez grand nombre de gaz (ammoniac, arséniure d'hydrogène, oxyde de carbone). Le sulfate de cuivre est aussi un absorbant du phosphore d'hydrogène.

Le phosphore d'hydrogène produit, dans les solutions d'azotate d'argent, un précipité noir de phosphore d'argent.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE LIQUIDE.

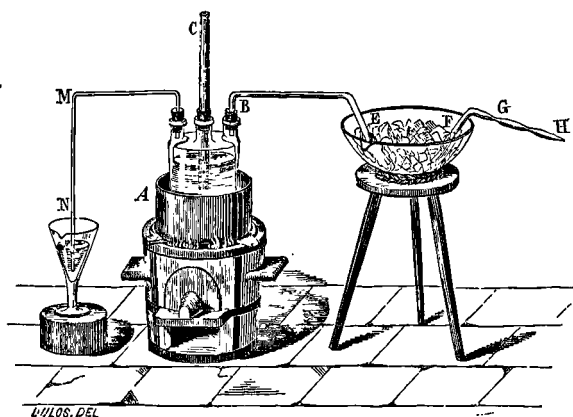
411. Le phosphore d'hydrogène liquide a été découvert par P. Thenard. Il l'obtint en décomposant le phosphore de calcium par l'eau.



Pour obtenir ce composé, on emploie un flacon à trois tubulures (*fig.* 73), presque complètement plein d'eau et chauffé à 40° à l'aide d'un bain-marie A. Un tube central C, d'assez fort diamètre, permet d'y introduire les fragments de phosphore de calcium; la tubulure B communique avec un tube en V, entouré d'un mélange réfrigérant, et dans lequel le phosphore se condense.

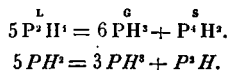
enfin, la troisième tubulure permet aux gaz de s'échapper si la branche EF vient à s'obstruer, par suite de la congélation de la vapeur d'eau entraînée par le phosphore; elle sert aussi pour remplir l'appareil de gaz carbonique avant de commencer l'opération. Le liquide condensé dans le tube EF peut être ensuite introduit dans les ampoules G et H que l'on ferme à la lampe.

Fig. 73.



Cette préparation est très dangereuse; elle ne doit être effectuée que dans une pièce obscure, éclairée seulement au moyen d'une bougie : un rayon solaire, tombant sur l'appareil, pourrait amener une explosion.

Le liquide ainsi obtenu est incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. La lumière solaire le décompose très facilement en phosphures solide et gazeux. C'est un des corps les plus inflammables que l'on connaisse; il brûle à l'air avec une flamme blanche en répandant d'épaisses fumées d'anhydride phosphorique. Il présente la propriété remarquable de se décomposer très facilement en phosphures d'hydrogène gazeux et solide sous l'influence de corps très divers tels que l'acide chlorhydrique, l'essence de térébenthine, l'alcool, certaines matières pulvérulentes.



Ces corps ne subissent pas d'altération et cette décomposition peut être rapprochée de celle de l'eau oxygénée, sous l'influence du bioxyde de manganèse, du charbon ou de la mousse de platine (208).

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE.

412. Le phosphure solide, découvert par Le Verrier en exposant à la lumière des éprouvettes remplies de phosphore gazeux spontanément inflammable, s'obtient plus facilement en décomposant, à chaud, le phosphure de calcium par une solution d'acide chlorhydrique (411).

C'est une poudre jaune, insoluble dans l'eau et dans l'alcool et se colorant en rouge à la lumière. Le phosphore solide ne luit pas dans l'obscurité. Il s'enflamme dans l'air à 160°.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE FLUOR, LE CHLORE, LE BROME ET L'IODE.

413. Fluorures de phosphore. — On connaît deux fluorures de phosphore :

Le trifluorure de phosphore.....	PFl^3	PFl^3 .
Le pentafluorure de phosphore.....	PFl^5	PFl^5 .

Ils se forment tous deux par l'union directe du fluor et du phosphore; mais il est plus simple, pour les préparer, d'avoir recours à la décomposition des chlorures de phosphore correspondants par le fluorure d'arsenic : on obtient du chlorure d'arsenic et le fluorure est recueilli sur le mercure.

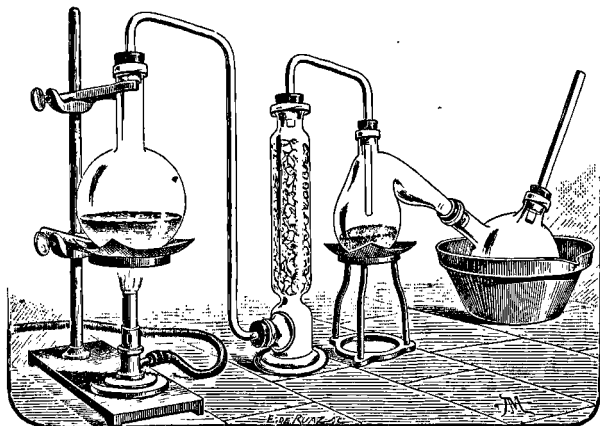
Les deux fluorures de phosphore sont gazeux; l'eau les décompose en acide fluorhydrique et en acides phosphoreux ou phosphorique : cette décomposition, qui est rapide pour le pentafluorure, est assez lente avec le trifluorure pour que l'on puisse laver ce gaz à l'eau et le débarrasser ainsi du fluorure et du chlorure d'arsenic entraînés.

414. Chlorures de phosphore. — Il existe deux chlorures de phosphore :

Le trichlorure de phosphore.....	PCl^3	PCl^3 .
Le pentachlorure de phosphore.....	PCl^5	PCl^5 .

Trichlorure de phosphore. — Le trichlorure de phosphore s'ob-

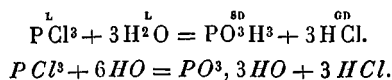
Fig. 74.



tient en faisant passer un courant de chlore sec sur du phosphore rouge légèrement chauffé dans une cornue tubulée (fig. 74); on

condense le produit de la réaction dans un récipient refroidi. Ce produit est formé par un mélange de trichlorure et de pentachlorure; on élimine ce dernier en laissant le produit en contact pendant quelque temps avec du phosphore ordinaire et le distillant ensuite.

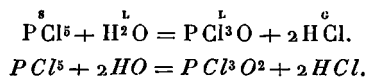
Le trichlorure de phosphore est un liquide incolore, d'une odeur piquante; il bout à 78°. Il répand, à l'air humide, d'épaisses fumées dues à sa transformation en acides chlorhydrique et phosphoreux, au contact de l'eau.



Pentachlorure de phosphore. — On l'obtient comme le trichlorure, mais on prolonge l'action du chlore jusqu'à ce que la masse devienne entièrement solide.

Le pentachlorure de phosphore est un corps solide jaune clair, d'une odeur désagréable, analogue à celle du trichlorure et qui irrite vivement la muqueuse des yeux. Sous la pression atmosphérique, il se sublime sans fondre vers 100°. Sa vapeur, d'abord incolore, prend une couleur qui se rapproche d'autant plus de celle du chlore que la température est plus élevée. Ce fait est dû à une dissociation de la vapeur en chlore et trichlorure, et cette dissociation est confirmée par la diminution rapide de la densité de vapeur du pentachlorure quand la température s'élève (74).

Le pentachlorure de phosphore ne s'altère pas dans l'air sec, mais à l'air humide il se décompose en donnant d'épaisses fumées. En présence d'une petite quantité d'eau, il se transforme en oxychlorure.



Si l'eau est en proportion plus forte, l'oxychlorure se décompose à son tour et l'on obtient finalement de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique (422).

415. Bromures de phosphore. — On en connaît deux qui correspondent aux chlorures. On les obtient par union directe des éléments; mais, comme le contact des deux corps donne lieu à une explosion, on les dissout d'abord séparément dans le sulfure de carbone et l'on mélange ces deux solutions dans les proportions nécessaires pour obtenir le composé voulu.

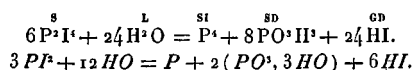
Le tribromure est un liquide incolore qui bout à 175°. Le pentabromure

est un corps solide jaune orangé. Ces deux bromures se décomposent rapidement au contact de l'eau.

416. Iodures de phosphore. — Il existe aussi deux iodures de phosphore, mais leur composition ne correspond pas à celle des chlorures; ce sont :

Le biiodure de phosphore.....	P^2I^4	PI^2 .
Le triiodure de phosphore.....	PI^3	PI^3 .

On les prépare, comme les bromures, en mélangeant des solutions sulfo-carboniques des deux éléments. Ce sont deux corps solides rouges, fusibles à 110° (P^2I^4) et à 35° (PI^3), et décomposables par l'eau. Le triiodure se comporte alors comme le trichlorure; quant au biiodure, il donne de l'acide phosphoreux et un dépôt de phosphore rouge.



COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE.

On ne connaît aujourd'hui, d'une manière certaine, que deux composés formés exclusivement de phosphore et d'oxygène; ce sont :

L'anhydride phosphorique.....	P^2O^5	PO^5 .
L'anhydride phosphoreux.....	P^4O^6	PO^3 .

A côté de ces deux anhydrides viennent se ranger six autres composés, qui contiennent, en outre, de l'hydrogène, et qui constituent les acides du phosphore :

L'acide orthophosphorique.....	PO^4H^3	$PO^5, 3HO$.
L'acide pyrophosphorique.....	$P^2O^7H^4$	$PO^5, 2HO$.
L'acide métaphosphorique.....	PO^3H	PO^5, HO .
L'acide hypophosphorique.....	$P^2O^6H^4$	$PO^4, 2HO$.
L'acide phosphoreux.....	PO^3H^3	$PO^3, 3HO$.
L'acide hypophosphoreux.....	PO^2H^3	$PO, 3HO$.

ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE.



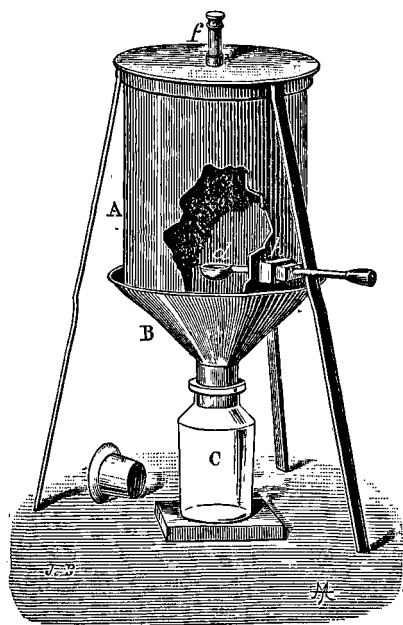
417. Préparation. — L'anhydride phosphorique s'obtient en faisant brûler du phosphore dans de l'oxygène parfaitement sec.

Pour en préparer de petites quantités, on peut opérer sous une cloche reposant sur un plan de verre; on dessèche l'air qu'elle renferme en y laissant séjourner pendant quelques heures de l'acide sulfurique concentré; puis on enlève ce dernier et on le remplace par une petite coupelle contenant un morceau de phosphore allumé.

L'anhydride phosphorique se dépose sur le plan de verre et sur les parois de la cloche et, quand le phosphore s'est éteint, on introduit l'anhydride dans un flacon bien sec.

Pour préparer en grand cet anhydride phosphorique, on emploie une disposition qui permet d'opérer d'une manière continuë.

Fig. 75.



L'appareil (*fig. 75*) se compose d'un cylindre de tôle A ouvert à ses deux extrémités; celui-ci est soutenu par un trépied en bois et s'appuie par son bord inférieur sur un entonnoir B, dont la douille s'engage dans le col d'un flacon C parfaitement desséché. A sa partie supérieure, le cylindre A est fermé au moyen d'un couvercle auquel est fixé un tube cylindrique ouvert *f* de petit diamètre. Une cuiller métallique *d*, munie d'un manche, est destinée à recevoir le phosphore enflammé; on l'introduit dans le cylindre par l'ouverture *h*, et on la remplace par une autre semblable quand tout le

phosphore qu'elle contenait s'est transformé en anhydride phosphorique. L'appareil n'étant pas hermétiquement clos, l'air s'y renouvelle lentement et fournit ainsi l'oxygène nécessaire à la combustion; il faut seulement le placer dans une pièce où l'air soit aussi sec que possible.

L'anhydride phosphorique ainsi obtenu peut renfermer un peu d'anhydride phosphoreux et du phosphore rouge; on le purifie en le chauffant dans un courant d'oxygène sec. Ainsi préparé, l'anhydride phosphorique n'est pas une substance homogène, mais un mélange d'anhydride *cristallisé* et d'anhydride *amorphe*.

418. Propriétés. — L'anhydride cristallisé, qui s'obtient en soumettant à la distillation le mélange précédent, forme des cristaux incolores et transparents. Il bout à 250°, mais à une température à peine plus élevée il se polymérise et se transforme en anhydride

amorphe qui n'est plus volatil qu'au rouge. La transformation a lieu avec dégagement de chaleur.

L'anhydride amorphe, obtenu en maintenant l'anhydride cristallisé à 447° dans un bain de vapeur de soufre, est une poudre blanche et inodore. Il se sublime au rouge et se transforme alors en anhydride cristallisé.

L'anhydride phosphorique peut être réduit au rouge par un certain nombre de corps simples, en particulier par le charbon, et c'est sur cette réduction qu'est basée la préparation du phosphore.

Ce composé est remarquable par sa grande affinité pour l'eau : mis en contact avec ce liquide, il fait entendre un sifflement analogue à celui que produirait un fer rouge dans les mêmes conditions. C'est cette propriété qui le fait employer dans les laboratoires pour enlever aux gaz les dernières traces de vapeur d'eau. L'anhydride phosphorique, en se combinant ainsi à l'eau, donne surtout de l'acide métaphosphorique.

ACIDES PHOSPHORIQUES.

419. En se combinant à l'eau, l'anhydride phosphorique peut former trois hydrates différents : l'acide orthophosphorique ou phosphorique, l'acide pyrophosphorique et l'acide métaphosphorique.

Ces trois composés représentent des acides véritablement distincts ; même en dissolution dans l'eau, chacun d'eux possède des propriétés particulières qui peuvent servir à le caractériser et à le distinguer nettement de l'un des deux autres. C'est là une différence capitale entre les hydrates phosphoriques et ceux des autres anhydrides (hydrates sulfuriques, azotiques, etc.), qui, en dissolution, ne peuvent être distingués les uns des autres. Ces faits remarquables ont été démontrés par Graham à la suite d'expériences, aujourd'hui classiques, que nous rappellerons brièvement.

Il existe un phosphate de sodium que l'on désigne sous le nom de phosphate de sodium *ordinaire* et auquel l'analyse assigne la formule $PO^4Na^2H + 12H^2O$ ou $2NaO, HO, PO^5 + 24HO$; ce sel, dissous dans l'eau, donne, avec l'azotate d'argent, un précipité jaune de phosphate d'argent PO^4Ag^3 ou $3AgO, PO^5$, en même temps que le liquide surnageant devient acide.

Si l'on prend le sel solide et qu'on le chauffe pendant quelque temps à 180°, il diminue de poids et perd $12H^2O$; mais ce sel desséché reprend toutes les propriétés du composé primitif dès qu'on le remet

au contact de l'eau; l'évaporation du liquide fournit de nouveau le corps cristallisé $PO^4Na^2H + 12H^2O$. Dans ces conditions, ce sel ne perd que son eau de cristallisation.

Si, au lieu de porter le sel solide à 180° seulement, on le maintient à une température voisine de 300° , la perte d'eau est plus considérable et l'on obtient un corps dont la composition correspond à la formule $P^2O^7Na^4$ ou $2NaO, PO^5$; ce nouveau sel se dissout encore dans l'eau, mais l'évaporation du liquide fournit un autre composé cristallisé $P^2O^7Na^4 + 10H^2O$. Sa solution aqueuse précipite aussi par l'azotate d'argent, mais le précipité obtenu est blanc au lieu d'être jaune comme précédemment; la composition du précipité est représentée par la formule $P^2O^7Ag^4$ ou $2AgO, PO^5$, et le liquide reste neutre après la précipitation.

Il résulte donc de ces faits que, quand on chauffe le phosphate de sodium ordinaire à une température assez élevée pour lui faire perdre, sous forme d'eau, son hydrogène basique, on le transforme en sel de sodium d'un nouvel acide, doué de propriétés autres que l'acide orthophosphorique : ce sel est le pyrophosphate de sodium.

Des phénomènes semblables s'observent lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'acide orthophosphorique lui-même.

420. Caractères distinctifs des trois acides phosphoriques.

— Nous avons dit que les trois acides phosphoriques présentaient des propriétés chimiques distinctes; les principales sont les suivantes.

L'acide orthophosphorique, ou acide phosphorique ordinaire, est un acide tribasique, c'est-à-dire qu'il peut former trois séries de sels; dans le cas du sodium, ces sels sont les suivants :

Phosphate trisodique	PO^4Na^3	$3NaO, PO^5$.
Phosphate disodique.....	PO^4Na^2H	$2NaO, HO, PO^5$.
Phosphate monosodique.....	PO^4NaH^2	$NaO, 2HO, PO^5$.

L'acide pyrophosphorique, pour des raisons que nous ne pouvons donner ici, paraît être tétrabasique, bien que l'on ne connaisse actuellement que deux séries de sels qui lui correspondent :

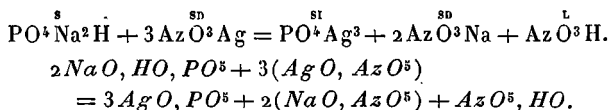
Pyrophosphate de sodium.....	$P^2O^7Na^4$	$2NaO, PO^5$.
Pyrophosphate acide de sodium...	$P^2O^7Na^2H^2$	NaO, HO, PO^5 .

L'acide métaphosphorique est monobasique et ne donne, par suite, qu'une seule série de sels :

Métaphosphate de sodium.....	PO^3Na	NaO, PO^5 .
------------------------------	----------	---------------

Pour ces trois acides, le sel est dit *neutre* quand il ne contient pas

d'hydrogène, *acide* dans le cas contraire. D'ailleurs, ces diverses séries de sels ne sont toutes connues que pour les métaux alcalins et alcalino-terreux ; les autres métaux ne donnent que le sel neutre (1), et c'est pour cette raison que, quand on traite le phosphate de sodium ordinaire par l'azotate d'argent, la liqueur devient acide.

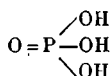


Enfin, ces trois hydrates et leurs sels se distinguent les uns des autres au moyen de deux réactifs, l'albumine et l'azotate d'argent, qui donnent les réactions suivantes :

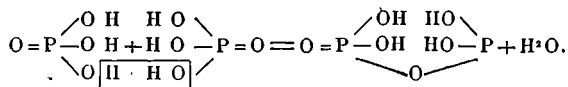
Acide.	Albumine.	Azotate d'argent.
Orthophosphorique.....	Non coagulée	Précipité jaune.
Pyrophosphorique.....	Non coagulée	Précipité blanc.
Métaphosphorique.....	Coagulée	Précipité blanc.

Il est à remarquer que, pour effectuer ces réactions, il faut opérer sur les acides eux-mêmes avec l'albumine, et sur ces acides *neutralisés*, avec l'azotate d'argent. Dans le cas où l'on a affaire à un sel, on le transforme en l'acide correspondant (2) pour essayer la réaction de l'albumine et, si l'acide est donné, on effectue la réaction avec l'azotate d'argent en mélangeant les deux liquides et ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à apparition du précipité.

421. **Formules de constitution des acides phosphoriques.** — En tenant compte des valences (33) des éléments qui entrent dans l'acide orthophosphorique, on est conduit à le représenter par le schème suivant :



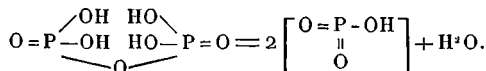
L'élimination d'une molécule d'eau aux dépens de deux molécules d'acide orthophosphorique conduit à l'acide pyrophosphorique.



(1) En réalité, on connaît quelques phosphates acides de ces derniers métaux, en particulier des phosphates d'argent; mais ce sont des sels difficiles à obtenir et ils ont une grande tendance à se transformer en phosphates neutres.

(2) La transformation en acide s'effectue en ajoutant de l'acétate de plomb à la solution du phosphate et décomposant ensuite, par l'acide sulfhydrique, le sel de plomb précipité.

L'acide pyrophosphorique, en perdant une molécule d'eau, fournit deux molécules d'acide métaphosphorique.



Joly

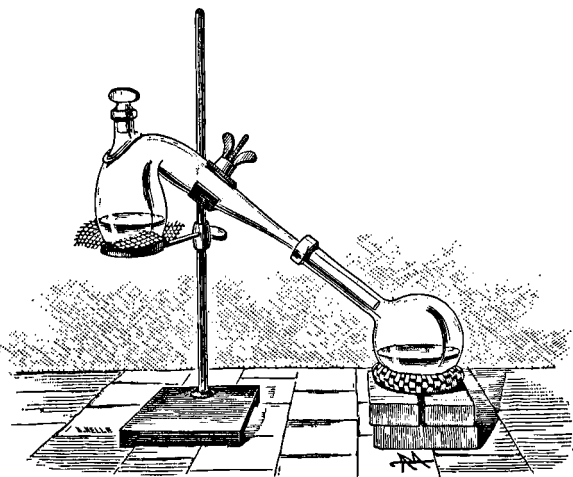
ACIDE PHOSPHORIQUE.

$\text{PO}^5, 3\text{H}^3.$

$\text{PO}^5, 3\text{HO}.$

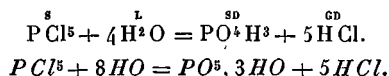
422. Préparation. — Dans les laboratoires, on prépare l'acide phosphorique en oxydant le phosphore rouge au moyen de l'acide azotique. L'opération s'effectue à chaud dans une cornue bouchée à l'émeri (*fig. 76*), dont le col s'engage dans un ballon refroidi. Une

Fig. 76.



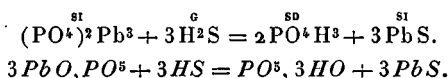
partie de l'acide azotique échappe à la réaction et est recueillie dans le ballon; l'acide phosphorique reste dans la cornue. Lorsque tout le phosphore est dissous, on chauffe davantage pour faire distiller dans le ballon l'acide azotique inattaqué, puis on ajoute un peu d'acide azotique concentré, destiné à oxyder l'acide phosphoreux qui s'est tout d'abord formé. On évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et, si l'on a besoin d'acide plus concentré, on achève l'évaporation dans une capsule de platine, pour éviter les impuretés provenant de l'attaque du verre par l'acide phosphorique concentré.

On peut encore obtenir cet acide en décomposant par l'eau le pentachlorure de phosphore.



On élimine l'acide chlorhydrique en portant le liquide à l'ébullition et l'on achève la concentration dans une capsule de platine.

Enfin, le procédé le plus économique pour préparer cet acide consiste à partir du phosphate tricalcique ou phosphate des os. On dissout ce phosphate dans la plus petite quantité possible d'acide azotique étendu et l'on ajoute au liquide de l'acétate de plomb; le précipité de phosphate de plomb est lavé à l'eau chaude, mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'acide sulfhydrique.



Industriellement, on prépare cet acide phosphorique en décomposant le phosphate des os ou mieux le phosphate bicalcique (393), au moyen de l'acide sulfurique, et séparant par filtration le sulfate de calcium précipité.

L'acide obtenu par ce dernier procédé n'est pas pur; il renferme un peu de sulfate de calcium et de phosphate monocalcique, puis de l'acide arsénique provenant de l'acide sulfurique employé. On peut en éliminer les sels de calcium par une addition d'alcool dans lequel ils sont insolubles; quant à l'acide arsénique, on le réduit d'abord, au moyen d'un courant d'anhydride sulfureux, à l'état d'acide arsénieux que l'on transforme ensuite par l'acide sulfhydrique en sulfure d'arsenic insoluble. On filtre et l'on concentre le liquide clair comme précédemment.

423. Propriétés. — L'acide phosphorique est extrêmement soluble dans l'eau. Quand on évapore sa solution jusqu'à ce qu'elle corresponde à la formule PO^4H^3 , on obtient un sirop épais qui cristallise au bout d'un certain temps. Cet acide phosphorique cristallisé fond à 41° .

L'acide phosphorique peut être chauffé jusqu'à 160° sans subir de décomposition; mais, au-dessus de cette température, il commence à perdre de l'eau et, à 213° , se transforme complètement en acide pyrophosphorique, lequel, à son tour, passe à l'état d'acide métaphosphorique quand on le chauffe au rouge; ce dernier étant indé-

composable par la chaleur, on ne peut pas arriver ainsi à l'anhydride phosphorique.

424. Composition. — La composition de l'acide phosphorique a été fixée par Berzélius de la manière suivante : il prit un poids déterminé P de pentachlorure de phosphore et le décomposa par une quantité d'eau assez grande pour que l'acide chlorhydrique ne pût s'en dégager. Le liquide fut ensuite additionné d'acide azotique puis d'azotate d'argent; dans ces conditions, l'acide chlorhydrique fut seul à former un composé insoluble et, du poids de chlorure d'argent obtenu, on put déduire le poids p de chlore contenu dans le chlorure de phosphore; $P - p$ était le poids du phosphore. Berzélius trouva, pour le rapport de ces deux poids, la valeur

$$\frac{p}{P - p} = \frac{5 \times 35,5}{31}$$

D'autre part, pendant la réaction, on n'avait observé ni dégagement ni absorption de gaz; tout s'était passé comme si l'oxygène de l'eau et le chlore du chlorure de phosphore s'étaient réciproquement remplacés pour donner de l'acide chlorhydrique et de l'anhydride phosphorique. Or, dans ces conditions, 35,5 de chlore correspondent à 8 d'oxygène, par suite l'anhydride phosphorique renferme, pour 31 de phosphore, 5×8 d'oxygène.

Quant à la proportion d'eau qui se trouve unie à l'anhydride phosphorique dans l'acide phosphorique, elle résulte de l'analyse du phosphate de plomb. Berzélius a trouvé que 404 de phosphate de plomb se transformaient par l'action de l'acide sulfurique en 3×151 de sulfate de plomb, dont il avait préalablement déterminé la composition (277) et qui renfermaient, par suite, 3×103 de plomb, correspondant à 3×111 d'oxyde. Le phosphate de plomb peut donc être considéré comme résultant de l'union de 333 d'oxyde de plomb avec 71 d'anhydride phosphorique. Mais on sait que 111 d'oxyde de plomb remplacent 9 d'eau dans les acides, par suite, dans l'acide phosphorique, 71 d'anhydride sont combinés à 3×9 d'eau et la formule de l'acide phosphorique est $PO^5, 3HO$ en équivalents, ou PO^4H^3 en atomes.

425. Caractères de l'acide phosphorique et des phosphates. — Tous les phosphates, à l'exception de ceux des métaux alcalins, sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.

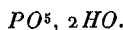
Les phosphates solubles donnent, avec l'azotate d'argent, un précipité jaune de phosphate d'argent.

Si l'on verse, dans la solution aqueuse d'un phosphate, de l'ammoniaque, du chlorure d'ammonium et du sulfate de magnésium, on obtient un précipité blanc cristallin de phosphate ammoniac-magnésien PO^4MgAzH^4 ou $2MgO, AzH^4O, PO^5$.

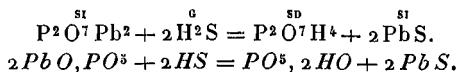
Enfin les phosphates, dissous dans l'acide azotique, donnent un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium quand on y ajoute quelques gouttes d'une solution de molybdate d'ammonium.

426. Usages. — L'acide phosphorique, à l'état de phosphate bicalcique PO^4CaH et de phosphate monocalcique ou *superphosphate* $(PO^4)^2CaH^4$, est aujourd'hui employé en grandes quantités comme engrais, pour fournir à la terre le phosphore, indispensable au développement des plantes.

ACIDE PYROPHOSPHORIQUE.



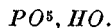
427. Préparation. — Pour obtenir cet acide, on part du phosphate de sodium ordinaire PO^4Na^2H . On chauffe d'abord ce sel au rouge pour le transformer en pyrophosphate de sodium $P^2O^7Na^4$ (419), puis on dissout ce nouveau sel dans l'eau et l'on y ajoute une solution d'acétate de plomb. Le précipité de pyrophosphate de plomb est mis en suspension dans l'eau et l'on fait passer dans le liquide un courant d'acide sulfhydrique.



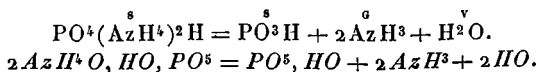
On filtre pour séparer le sulfure de plomb et l'on obtient ainsi une solution d'acide pyrophosphorique, que l'on concentre par évaporation dans le vide, pour éviter sa transformation en acide phosphorique.

428. Propriétés. — L'acide pyrophosphorique provenant de la solution forme une masse vitreuse, qui peut cristalliser au bout d'un certain temps. Par l'ébullition, la solution de cet acide se transforme en acide orthophosphorique. Chauffé au rouge, l'acide pyrophosphorique perd de l'eau et se change en acide métaphosphorique.

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE.



429. Préparation. — Dans les laboratoires, on obtient facilement l'acide métaphosphorique en chauffant le phosphate d'ammonium au rouge dans une capsule de platine.



Mais, pour en préparer de grandes quantités, il est plus économique de chauffer au rouge l'acide phosphorique provenant du phosphate des os (422).

430. Propriétés. — L'acide métaphosphorique, que l'on vend dans le commerce sous le nom d'acide phosphorique *vitreux*, est un corps solide, transparent et incristallisable. Lorsqu'il est fondu, on peut l'étirer en fils, comme on le ferait pour du verre. L'acide métaphosphorique est indécomposable par la chaleur; sa solution, soumise à l'action de la chaleur, se transforme d'abord en acide pyrophosphorique, puis ensuite en acide orthophosphorique.

L'acide métaphosphorique solide est très avide d'eau : il est déliquescent et peut être employé pour dessécher les gaz.

ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE.

431. Préparation. — Cet acide, isolé par M. Salzer, se forme, en même temps que les acides phosphoreux et phosphorique, dans l'oxydation lente du phosphore à l'air humide; c'est du produit brut de cette oxydation, désigné autrefois sous le nom d'acide *phosphatique*, que l'on extrait l'acide hypophosphorique.

Dans un cristalliseur rempli d'eau fraîche, on place une série de petits vases en verre contenant de l'eau et un bâton de phosphore, qui émerge de 2^{cm} environ. Il se produit un liquide acide que l'on enlève au bout de deux jours et que l'on remplace par de l'eau; la même opération est répétée tous les deux jours. Tous ces liquides acides sont réunis et neutralisés par du carbonate de sodium; on concentre la solution et, par refroidissement, il se dépose de l'hypophosphate acide de sodium $P^2O^6Na^2H^2$ ou *NaO, HO, PO^4* peu soluble, tandis que le phosphite et le phosphate de sodium restent en dissolution. Cet hypophosphate est dissous dans l'eau chaude et traité par le chlorure de baryum, qui le transforme en hypophosphate acide de baryum très peu soluble : ce sel est ensuite décomposé à froid par l'acide sulfurique.

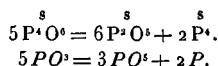
Après séparation du sulfate de baryum, on obtient une solution que l'on concentre d'abord par l'action de la chaleur et, finalement, dans le vide, en présence d'acide sulfurique. On peut ainsi obtenir des cristaux ayant pour formule $P^2O^6H^4 + 2H^2O$ qui, maintenus dans le vide sec, se liquéfient, puis donnent de nouveaux cristaux de l'hydrate normal $P^2O^6H^4$ ou *PO^4, 2HO*.

432. Propriétés. — L'acide hypophosphorique solide se dédouble à 70° en acides phosphoreux et phosphorique; mais, en dissolution, c'est un corps très stable. Cet acide est un composé défini que l'on ne peut pas confondre avec un mélange d'acides phosphoreux et phosphorique; il se distingue, en effet, de l'acide phosphoreux, en ce qu'il ne réduit ni les sels d'or, ni les sels d'argent, ni ceux de mercure; de l'acide phosphorique en ce qu'il précipite une solution saturée et froide d'acétate de sodium. L'acide hypophosphorique est tétrabasique.

ANHYDRIDE PHOSPHOREUX.

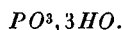
433. L'anhydride phosphoreux s'obtient en faisant passer un courant d'air sec assez rapide sur du phosphore contenu dans un tube de verre légèrement chauffé; le phosphore s'enflamme et l'anhydride vient se condenser dans un flacon bien sec. Il est important que le courant d'air soit rapide afin que l'anhydride se trouve brusquement refroidi et, par suite, ne subisse pas une oxydation plus profonde qui le convertirait en anhydride phosphorique.

L'anhydride phosphoreux est un corps blanc ressemblant à la neige; il fond à 22° et distille sans altération à 173°; d'après sa densité de vapeur, on est conduit à le représenter par la formule P^4O^6 . C'est un corps très avide d'eau. La lumière le décompose lentement en anhydride phosphorique et en phosphore.

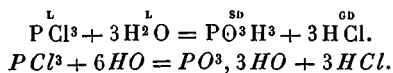


C'est à sa présence dans l'anhydride phosphorique que certains échantillons de cette substance doivent leur propriété de jaunir et d'acquérir l'odeur du phosphore quand on les abandonne à la lumière.

ACIDE PHOSPHOREUX.



434. Préparation. — L'acide phosphoreux, découvert par Davy, s'obtient en décomposant par l'eau le trichlorure de phosphore.

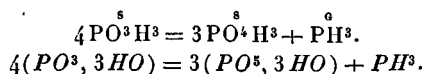


Le plus souvent on ne prépare pas le trichlorure de phosphore et l'on se borne à faire passer un courant de chlore dans du phosphore fondu sous l'eau tiède; mais l'acide ainsi préparé est toujours moins pur, car il est presque impossible d'éviter qu'une partie de l'acide phosphoreux ne se transforme en acide phosphorique.

On évapore lentement la solution jusqu'à ce que sa température atteigne 180° : l'acide chlorhydrique se dégage, et, par refroidissement, l'acide phosphoreux cristallise.

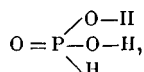
435. Propriétés. — L'acide phosphoreux cristallisé fond à 70°; il est très soluble dans l'eau et déliquescent.

Sous l'action de la chaleur l'acide phosphoreux se décompose en acide phosphorique et phosphore d'hydrogène non spontanément inflammable.



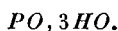
L'acide phosphoreux et les phosphites additionnés d'acide sulfurique ont une grande tendance à se transformer en acide phosphorique : c'est ainsi qu'ils précipitent les métaux des solutions des sels d'or, d'argent et de mercure ; l'acide sulfureux lui-même est réduit à chaud par l'acide phosphoreux et il se dépose du soufre.

436. Des trois atomes d'hydrogène de l'acide phosphoreux, deux seulement sont remplaçables par les métaux ; c'est donc un acide bibasique. La formule de constitution de cet acide,

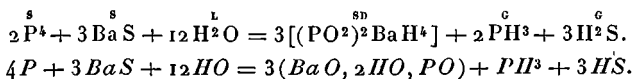


dans laquelle deux des atomes d'hydrogène sont reliés au phosphore par l'intermédiaire de l'oxygène, est destinée à rappeler cette propriété.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.



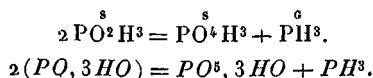
437. **Préparation.** — Cet acide, découvert par Dulong, se prépare au moyen de son sel de baryum. On obtient ce dernier quand on chauffe du phosphore avec de l'eau de baryte ou, plus économiquement, avec du sulfure de baryum.



La solution d'hypophosphite de baryum est ensuite décomposée au moyen de l'acide sulfurique et, après séparation du sulfate de baryum, on obtient une solution étendue d'acide hypophosphoreux. On évapore sans dépasser la température de 140° et en faisant refroidir dans l'air sec, à quelques degrés au-dessous de 0°, on peut obtenir l'acide hypophosphoreux cristallisé.

438. **Propriétés.** — L'acide hypophosphoreux cristallisé fond à 17° en donnant un liquide qui reste facilement en surfusion.

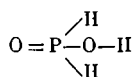
La chaleur décompose l'acide hypophosphoreux en acide phosphorique et phosphure d'hydrogène.



De même que l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux est un puissant réducteur : il précipite l'or, l'argent et le mercure de leurs solutions salines, le soufre de l'acide sulfureux et se transforme,

dans ces conditions, en acide phosphorique. Ces décompositions pourraient faire confondre les acides phosphoreux et hypophosphoreux, mais la réaction que donne ce dernier avec les sels de cuivre permet de les distinguer : en chauffant du sulfate de cuivre avec de l'acide hypophosphoreux, on obtient un précipité rouge, appelé *hydrure de cuivre*, auquel Wurtz a attribué la formule Cu^2H^2 , mais dont la composition est, en réalité, plus complexe.

439. Comme dans l'acide phosphoreux, les trois atomes d'hydrogène de l'acide hypophosphoreux ne jouent pas le même rôle : un seul est remplaçable par les métaux et l'acide hypophosphoreux est monobasique. La formule de constitution de cet acide



est destinée à rappeler cette propriété.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE SOUFRE.

On a décrit un très grand nombre de combinaisons de ces deux éléments, mais il n'y en a que quatre qui constituent réellement des composés définis. Les corps auxquels on a attribué les formules P^4S et P^2S , et que l'on avait désignés sous les noms de *sous-sulfure* et de *protosulfure* de phosphore, ne sont que des mélanges.

440. **Bisulfure de phosphore**, P^3S^6 ou PS^4 . — Il s'obtient en chauffant, sous pression et vers 210° , du phosphore avec une solution de soufre dans le sulfure de carbone. Il forme de longues aiguilles transparentes, fusibles à 297° . Chauffé à 150° avec de l'eau, il donne de l'acide sulfhydrique et un mélange d'acides phosphoreux et phosphorique.

441. **Sesquisulfure de phosphore**, P^4S^3 ou P^2S^3 . — Ce composé a été obtenu par M. Lemoine en chauffant un mélange intime de phosphore rouge et de fleur de soufre. Avec le phosphore blanc, la combinaison se produit trop facilement et donne lieu à de violentes explosions.

Ce sulfure est un corps dimorphe : par sublimation, il cristallise en cubes, et, par fusion, on l'obtient sous forme de prismes orthorhombiques. Il fond à 167° . C'est le moins altérable des sulfures de phosphore; cependant, il s'enflamme à 100° quand on le chauffe à l'air.

442. **Trisulfure de phosphore**, P^2S^3 ou PS^3 . — On l'obtient en chauffant, dans un courant d'anhydride carbonique, un mélange en proportions voulues de soufre et de sesquisulfure de phosphore. C'est un corps solide jaune, décomposable par l'eau et les alcalis.

443. **Pentasulfure de phosphore**, P^2S^5 ou PS^5 . — Il se prépare comme le trisulfure. Il forme des cristaux d'un jaune pâle, fusibles à 275° et décomposables par l'eau.

ARSENIC.

$$As^4 = 22^{\text{lit}}, 32.$$

$$As = 5^{\text{lit}}, 58.$$

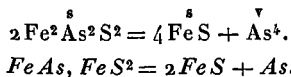
Poids atomique..... 75

Équivalent..... 75

Historique. — Albert le Grand paraît avoir indiqué, le premier, un procédé pour extraire l'arsenic de l'anhydride arsénieux.

444. État naturel. — On rencontre, dans la Nature, de petites quantités d'arsenic natif; mais, le plus souvent, c'est à l'état de combinaison qu'on l'y trouve. Parmi ces combinaisons, on peut citer deux sulfures d'arsenic, l'un rouge, le *réalgar* As^2S^2 , l'autre jaune, l'*orpiment* As^2S^3 , puis quelques arséniures tels que ceux de fer, de nickel et de cobalt, et surtout des combinaisons de ces arséniures avec des sulfures, désignées sous le nom d'*arséniosulfures*.

445. Préparation. — L'arsenic se prépare, dans l'industrie, au moyen de l'arséniosulfure de fer ou *mispickel*. Ce composé, chauffé au rouge dans des cylindres en terre, se dédouble en sulfure de fer et en arsenic, qui se sublime et vient se déposer dans les parties froides de l'appareil.



Cet arsenic peut renfermer un peu d'anhydride arsénieux; pour l'en débarrasser, on le pulvérise, on le mélange avec du charbon et on le sublime à nouveau.

446. Propriétés physiques. — L'arsenic est un corps solide d'un gris d'acier; par sublimation, on peut l'obtenir sous forme de cristaux rhomboédriques ayant un bel éclat métallique. Ces cristaux sont isomorphes de ceux d'antimoine; leur densité est égale à 5,73.

Sous la pression atmosphérique, l'arsenic se volatilise au rouge sombre, sans fondre; on ne peut l'avoir liquide que sous une pression supérieure à la pression atmosphérique: ce résultat s'obtient facilement en chauffant l'arsenic dans un récipient fermé. La vapeur d'arsenic est jaune citron; au-dessus de 200°, elle est phosphorescente dans l'oxygène dilué. La densité de cette vapeur est égale à 10,37 vers 600°; il en résulte que la molécule renferme alors 4 atomes comme celle du phosphore. Mais cette densité décroît quand la température s'élève et devient égale à 5,37 vers 1400°; la molécule ne renferme plus alors que 2 atomes.

Lorsqu'on sublime l'arsenic dans un courant d'hydrogène sec, on

obtient, outre l'arsenic cristallisé, une modification allotropique pulvérulente, qui est d'abord jaune et qui devient ensuite grise. La densité de cet arsenic pulvérulent est 4,71. Cet arsenic amorphe se transforme brusquement en arsenic cristallisé à 360°. Par l'ensemble de ses propriétés, cette modification de l'arsenic correspondrait au phosphore blanc, tandis que l'arsenic cristallisé correspond au phosphore rouge.

447. Propriétés chimiques. — L'arsenic se combine facilement à la plupart des corps simples.

Réduit en poudre, il brûle dans le chlore et dans la vapeur de brome. Contrairement à ce que l'on observe pour le phosphore, on n'obtient jamais, dans ces conditions, qu'un seul chlorure ou qu'un seul bromure correspondant aux formules AsCl^3 et AsBr^3 .

L'arsenic s'oxyde rapidement à l'air humide, sa surface se ternit et se recouvre d'un enduit grisâtre. On évite cette oxydation en conservant l'arsenic dans de l'eau privée d'air par l'ébullition; dans ces conditions, sa surface reste parfaitement brillante. Chauffé au rouge dans l'oxygène ou dans l'air, l'arsenic brûle avec une flamme livide et se transforme en anhydride arsénieux; en même temps, il se développe une odeur alliagée caractéristique; celle-ci semble appartenir à la vapeur d'arsenic, car elle se développe aussi quand on projette l'arsenic sur du charbon chauffé au rouge.

448. Usages. — L'arsenic est surtout utilisé pour la fabrication du plomb de chasse; allié au plomb, dans la proportion de 0,5 pour 100 environ, il lui communique la propriété de se solidifier sous forme de grains sphériques. On emploie aussi de petites quantités d'arsenic pour la destruction des insectes; pour cet usage, on le réduit en poudre et on le recouvre d'eau.

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC L'HYDROGÈNE.

Il n'y a qu'une seule combinaison de l'arsenic avec l'hydrogène qui soit parfaitement connue, c'est :



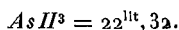
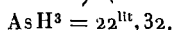
Ce composé, qui est gazeux, correspond au phosphure d'hydrogène PH^3 .

Il semble cependant qu'il existe aussi un arséniure d'hydrogène solide. Davy a signalé la formation de ce composé sur un barreau d'arsenic employé comme électrode négative pour décomposer l'eau par la pile, et, plus récemment, M. Ogier a observé la formation d'un arséniure solide, en soumettant

l'arséniure gazeux à l'action de l'effluve électrique. On attribue à ce corps, dont la composition est mal connue, la formule As^2H , par analogie avec le phosphure d'hydrogène solide.

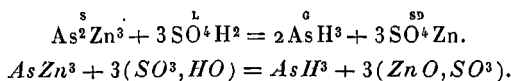


ARSÉNIURE D'HYDROGÈNE.



Historique. — Ce gaz fut obtenu, pour la première fois, par Scheele, en traitant le zinc par une solution d'acide arsénique.

449. Préparation. — On prépare l'arséniure d'hydrogène en faisant réagir l'acide sulfurique étendu sur l'arséniure de zinc (1).



L'opération s'effectue, à froid, dans un flacon à hydrogène. Le gaz renferme toujours de l'hydrogène libre.

450. Réactions diverses donnant de l'arséniure d'hydrogène. — Ce composé prend naissance toutes les fois que l'on introduit un composé oxygéné de l'arsenic dans un appareil à hydrogène en activité; c'est sur cette propriété que repose la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement.

L'arséniure d'hydrogène se forme aussi dans l'électrolyse des solutions d'acides arsénieux et arsénique.

451. Propriétés physiques. — L'arséniure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur alliée très désagréable. Sa densité est 2,70. Il se liquéfie à -40° , mais on n'a pu le solidifier à -110° . L'eau en dissout de petites quantités.

452. Propriétés chimiques. — Sous l'influence de la chaleur ou d'une série d'étincelles électriques, l'arséniure d'hydrogène se dédouble en ses éléments. Un choc violent produit le même résultat et la décomposition du gaz s'effectue alors avec détonation; ce fait s'observe quand on fait détoner une capsule de fulminate de mercure au milieu d'une atmosphère d'arséniure d'hydrogène.

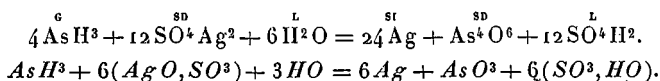
Les différents corps agissent sur l'arséniure d'hydrogène comme sur le phosphure; cependant on n'a pu obtenir de combinaisons de l'arséniure d'hydrogène avec les hydracides.

L'arséniure d'hydrogène est combustible et brûle avec une flamme

(1) L'arséniure de zinc s'obtient en fondant ensemble, à l'abri de l'air, des poids égaux de zinc et d'arsenic.

d'un blanc bleuâtre; si l'oxygène est en excès, il se forme de l'eau et des fumées blanches d'anhydride arsénieux; dans le cas contraire, l'hydrogène brûle d'abord et une partie de l'arsenic se dépose sous forme d'un enduit brun foncé. Cette combustion incomplète s'observe aussi quand on introduit dans la flamme un corps froid tel qu'une soucoupe de porcelaine; il s'y forme une tache miroitante d'arsenic. La reconnaissance de l'arsenic au moyen de l'appareil de Marsh repose sur cette propriété.

L'arséniure d'hydrogène réduit les sels d'or et d'argent; le métal est précipité et il se forme de l'acide arsénieux.



Cette réaction est utilisée pour purifier l'hydrogène (88).

Ce gaz est absorbé par le sulfate de cuivre et par la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux.

Enfin l'arséniure d'hydrogène est un violent poison : on ne doit le manier qu'avec les plus grandes précautions.

453. Composition. — Elle a été déterminée par Gay-Lussac et Thenard, en décomposant par l'étain un volume connu d'arséniure d'hydrogène renfermé dans une cloche courbe. Ils ont ainsi observé qu'un volume V d'arséniure renfermait un volume $\frac{3V}{2}$ d'hydrogène; l'équation des poids conduit à la valeur $\frac{V}{4}$ pour le volume de la vapeur d'arsenic, si l'on prend pour densité de cette vapeur la valeur relative aux basses températures (446). Si, au contraire, on adopte la densité déterminée à une température très élevée, on trouve $\frac{V}{2}$ pour le volume de la vapeur d'arsenic et la composition en volumes de l'arséniure d'hydrogène devient alors comparable à celle de l'ammoniac.

454. Recherche toxicologique de l'arsenic. — A quelques exceptions près, tous les composés de l'arsenic sont vénéneux; parmi ceux-ci l'anhydride arsénieux est le plus souvent employé dans les empoisonnements, parce que ses nombreux usages permettent de se le procurer facilement.

Dans la plupart des cas, la quantité d'anhydride arsénieux ingérée est beaucoup plus grande que celle qui est nécessaire pour amener la mort, et, comme ce composé est très-peu soluble, on en retrouve

généralement, sous forme de petits grains blancs, soit dans l'estomac, soit dans l'intestin, soit dans les matières vomies. Ces grains blancs, soigneusement séparés des matières étrangères et lavés avec un peu d'eau froide, sont faciles à caractériser comme anhydride arsénieux.

On les mélange avec un peu de charbon, on introduit ce mélange dans un petit tube de verre bouché à une extrémité et l'on chauffe au rouge sombre; il y a réduction de l'anhydride arsénieux et l'arsenic se dépose, sur les parties froides du tube, sous forme d'un anneau que la chaleur déplace facilement. On peut ensuite couper le bout fermé du tube et chauffer l'anneau en tenant le tube incliné; l'élévation de température détermine dans ce tube un courant d'air qui transforme l'arsenic en anhydride arsénieux; l'anneau devient blanc et se déplace encore facilement par la chaleur. Enfin, en dissolvant cet enduit blanc dans un peu d'acide chlorhydrique, on obtient un liquide dans lequel l'acide sulfhydrique produit un précipité jaune de trisulfure d'arsenic.

Si l'on ne pouvait isoler des grains d'anhydride arsénieux, ou si l'empoisonnement avait été produit par tout autre composé arsénical, il faudrait avoir recours à un autre procédé, connu sous le nom de *procédé de Marsh* et qui repose sur les principes suivants :

1° Les composés oxygénés de l'arsenic (acide arsénieux, acide arsénique et leurs sels) sont réduits par l'hydrogène naissant et transformés en arséniure d'hydrogène.

2° L'arséniure d'hydrogène traversant un tube, chauffé au rouge en un de ses points, se décompose en hydrogène et arsenic qui se dépose dans les parties froides sous forme d'un anneau brillant.

3° L'arséniure d'hydrogène brûle avec une flamme livide, et, lorsqu'on abaisse la température de cette flamme en l'écrasant avec une soucoupe de porcelaine, celle-ci se recouvre de taches d'arsenic.

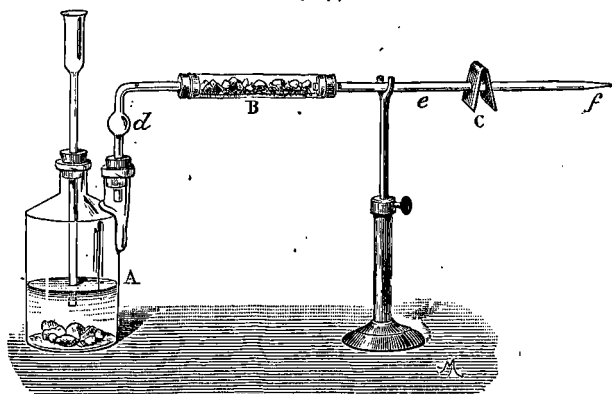
L'application de la méthode exigeant que l'on ait affaire à un composé oxygéné, il faut d'abord traiter les organes où se localise le poison (estomac, intestin, foie), de façon à oxyder le composé arsénical, s'il ne l'était pas déjà.

Dans ce but, on commence par détruire la matière organique en la chauffant, comme l'a conseillé M. A. Gautier, avec de l'acide azotique et une petite quantité d'acide sulfurique; puis on filtre la solution obtenue, et dans celle-ci, maintenue vers 70°, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique : l'acide arsénique tout d'abord formé est réduit et l'on obtient un précipité formé par un mélange de soufre, de trisulfure d'arsenic et, souvent, de sulfures

métalliques. Pour isoler l'arsenic de ce précipité, on le traite par l'ammoniaque, qui ne dissout guère que le trisulfure; on évapore la solution au bain-marie, on oxyde le résidu avec un peu d'acide azotique et, quand la transformation en acide arsénique est complète, on ajoute un peu d'acide sulfurique, puis l'on chauffe à nouveau, de façon à éliminer complètement l'acide azotique. C'est le liquide ainsi obtenu que l'on va introduire dans l'appareil de Marsh.

L'appareil de Marsh (*fig. 77*) se compose simplement d'un flacon

Fig. 77.



à hydrogène A, réuni à un tube desséchant B contenant du chlorure de calcium. Le gaz arrive dans ce dernier par un tube muni d'un renflement *d*, où l'on a placé du coton, destiné à retenir les gouttelettes liquides entraînées; puis il se dégage par le tube *ef*, à l'orifice duquel on peut l'enflammer.

Il est indispensable de ne produire, dans cet appareil, que de l'hydrogène parfaitement pur et, surtout, exempt d'arsenic. On emploie pour cela du zinc pur et de l'acide sulfurique pur, et l'on facilite le dégagement gazeux par l'addition de deux ou trois gouttes de chlorure de platine; de plus, pour éviter la formation de l'acide sulfhydrique, due à l'élévation de température (88), il faut plonger le flacon à hydrogène dans un cristalliseur rempli d'eau froide et n'utiliser, pendant toute la durée de l'expérience, que de l'acide sulfurique étendu, à l'avance, de six ou sept fois son volume d'eau. D'ailleurs, on s'assure que l'hydrogène est bien exempt d'arsenic en faisant fonctionner l'appareil à blanc avant d'y introduire les matières suspectes: les caractères que nous allons indiquer maintenant doivent faire complètement défaut.

Quand on a reconnu la pureté de l'hydrogène fourni par l'appareil, on verse une certaine quantité du liquide arsénical dans le tube à entonnoir. On chauffe aussitôt, au moyen d'un brûleur à gaz, la partie *e* du tube de dégagement, et l'on dirige le gaz, qui s'échappe par l'extrémité *f*, dans une solution de sulfate d'argent. S'il y a de l'arsenic dans le liquide, il se formera un anneau brillant d'arsenic, un peu au delà de l'écran C, et l'on obtiendra en même temps un précipité noir (452) dans le sulfate d'argent. Au lieu de diriger le gaz, non décomposé par la chaleur, dans du sulfate d'argent, on peut aussi l'enflammer; il brûle alors avec une flamme livide, et, si l'on écrase celle-ci avec une soucoupe en porcelaine, il s'y forme des taches noires caractéristiques.

La formation de l'anneau et des taches n'est pas suffisante pour que l'on puisse conclure de suite à la présence de l'arsenic, car les composés de l'antimoine se comportent comme ceux de l'arsenic, quand ils sont introduits dans l'appareil de Marsh. Il nous reste donc à examiner les caractères qui permettent de distinguer les taches et l'anneau d'arsenic de ceux d'antimoine.

Les taches d'arsenic sont brillantes et d'un brun foncé; celles d'antimoine sont ternes et noires. Les taches d'arsenic se dissolvent rapidement dans l'eau de Javelle, celles d'antimoine y sont insolubles.

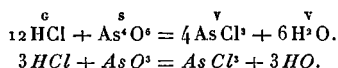
On peut aussi oxyder les taches par l'acide azotique: on les dissout dans un petit excès de cet acide, on évapore à sec, on neutralise par de l'ammoniaque, on évapore à nouveau pour chasser l'excès d'ammoniaque et, en reprenant par l'eau, on obtient une solution qui, avec l'azotate d'argent, donne un précipité rouge brique d'arséniate d'argent, si l'on a affaire à de l'arsenic, et ne donne pas de précipité dans le cas de l'antimoine.

Quant à l'anneau, on le chauffe dans un courant d'hydrogène: il se déplace facilement si c'est de l'arsenic, difficilement s'il est formé par de l'antimoine. En répétant cette opération dans un courant d'air, on transforme l'anneau en anhydride arsénieux ou en oxyde d'antimoine, et, en dissolvant ensuite cet enduit blanc dans un peu d'acide chlorhydrique, on obtient un liquide où l'acide sulfhydrique produit un précipité jaune clair de sulfure d'arsenic ou un précipité orangé de sulfure d'antimoine.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE FLUOR, LE CHLORE, LE BROME ET L'IODE.

453. L'arsenic ne forme qu'une seule combinaison avec chacun des métal-

Ioïdes de la première famille (1); ces combinaisons sont représentées par les formules $AsFl^3$, $AsCl^3$, $AsBr^3$, AsI^3 , et s'obtiennent facilement par union directe de leurs éléments. Cependant on prépare plutôt le fluorure et le chlorure en distillant l'anhydride arsénieux avec un mélange d'acide sulfurique concentré et de fluorure de calcium ou de chlorure de sodium, opération qui revient à faire réagir les hydracides sur l'anhydride arsénieux.

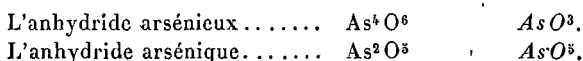


L'eau est retenue par l'acide sulfurique concentré.

Le fluorure et le chlorure d'arsenic sont liquides; le bromure est un solide incolore, fusible vers 20°; l'iodure cristallise en lamelles rouge brique. Tous ces composés sont détruits par l'eau, qui les dédouble en acide arsénieux et hydracide.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE.

L'arsenic forme, avec l'oxygène, deux combinaisons :



On connaît, en outre, un acide correspondant à l'anhydride arsénique :



ANHYDRIDE ARSÉNIEUX.



Historique. — L'anhydride arsénieux semble avoir été découvert au VIII^e siècle par Geber; il l'obtenait par le grillage des sulfures d'arsenic.

456. Préparation. — L'anhydride arsénieux se prépare industriellement par le grillage des minerais arsénifères. La matière première est généralement la pyrite arsénicale, mais on obtient aussi une certaine quantité d'anhydride arsénieux comme produit secondaire de la fabrication du *smalt* au moyen des arséniosulfures de cobalt.

Le grillage s'effectue aujourd'hui dans de grands fours à réverbère (131), que l'on chauffe au coke pour avoir une flamme sans fumée (2).

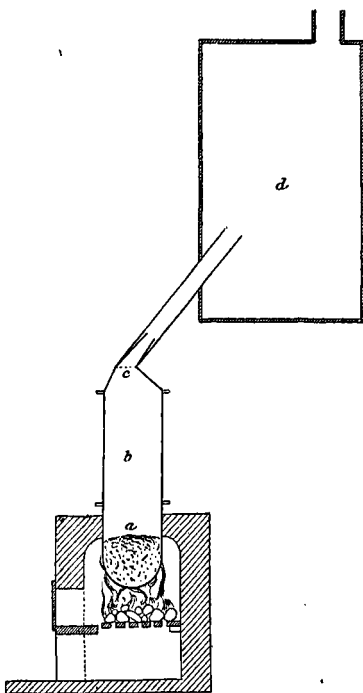
(1) On a cependant signalé l'existence d'un biiodure et d'un pentaiodure d'arsenic.

(2) Le charbon dont est chargée la flamme de la houille réduirait l'anhydride arsénieux.

Les gaz du foyer, chargés de vapeurs d'anhydride arsénieux, traversent, à leur sortie du four, un cylindre de 250^m de long où l'anhydride arsénieux se condense sous forme d'une poudre blanche (fleur d'arsenic).

Ce produit pulvérulent contient des impuretés qu'il a entraînées mécaniquement : on le purifie en le transformant, par sublimation,

Fig. 78.



en anhydride arsénieux amorphe ou *verre d'arsenic*. Pour effectuer cette opération, on place la fleur d'arsenic dans un vase de fer *a* (*fig. 78*) surmonté d'un cylindre de tôle *b*, et d'un chapiteau *c* muni d'un tube de dégagement, qui vient déboucher dans une chambre de condensation *d*. La température du foyer, dans lequel se trouve le vase *a*, doit être réglée de telle sorte que la condensation de la vapeur se produise sur la paroi chaude du cylindre *b*, car, si le dépôt a lieu sur une surface froide, on n'obtient que de l'anhydride arsénieux cristallisé et pulvérulent.

457. Propriétés physiques. —

L'anhydride arsénieux est un corps solide blanc, sans odeur, et présentant une faible saveur métallique. A la pression atmosphérique,

il se volatilise sans fondre au-dessous du rouge, mais on peut l'amener à l'état liquide en le chauffant en tubes scellés.

La vapeur d'anhydride arsénieux est incolore et inodore ; sa densité, égale à 13,85, reste constante entre 570° et 1400° : elle conduit au nombre 396 pour le poids moléculaire de ce composé, qui doit alors être représenté par la formule As^4O^6 .

L'anhydride arsénieux est peu soluble dans l'eau ; il se dissout bien dans l'acide chlorhydrique.

458. *Modifications allotropiques.* — Nous avons vu que l'anhydride arsénieux est généralement livré au commerce sous forme de

masses transparentes ayant l'aspect du verre. Cet anhydride arsénieux amorphe ou *vitreux* ne conserve pas longtemps sa transparence : il la perd peu à peu et devient d'un blanc laiteux, qui lui donne l'apparence de la porcelaine ; sous cette forme on lui donne le nom d'anhydride arsénieux *porcelanique*. Cette variété est opaque, et cela résulte de la formation d'une multitude de petits cristaux enchevêtrés les uns dans les autres et orientés d'une manière quelconque.

Le passage de l'état vitreux à l'état porcelanique, ou la cristallisation de l'anhydride arsénieux (1), est très lent à la température ordinaire ; il est plus rapide quand on élève la température vers 100°. La modification se propage de la circonférence au centre, et il est bien rare qu'en cassant un fragment d'anhydride porcelanique on n'y trouve pas un noyau vitreux. Cette transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur, que l'on peut mettre en évidence de la manière suivante : on fait une solution, saturée à chaud, d'anhydride vitreux dans l'acide chlorhydrique et on la laisse refroidir dans l'obscurité ; l'anhydride se dépose par refroidissement sous la forme cristallisée et la formation de chaque cristal est accompagnée d'un dégagement de lumière. Le passage de l'état vitreux à l'état porcelanique est un phénomène réversible : il suffit de chauffer l'anhydride cristallisé à une température voisine de celle où il se sublime pour le transformer à nouveau en anhydride vitreux.

L'examen des cristaux, dont l'ensemble constitue l'anhydride porcelanique, montre que ce sont des octaèdres appartenant au système cubique ; ce sont aussi des octaèdres que laisse déposer la solution chlorhydrique. Si la cristallisation de l'anhydride arsénieux se produit, non plus à basse température, mais à une température supérieure à 200°, on obtient des cristaux prismatiques appartenant au système orthorhombique : l'anhydride arsénieux est donc un corps dimorphe.

Comme pour le soufre (59) à chaque température, sauf à la température de transformation, l'une des deux formes seulement est stable ; aux basses températures c'est la forme octaédrique, aux températures élevées c'est la forme prismatique.

La densité de l'anhydride vitreux est 3,738 ; celle de l'anhydride porcelanique est 3,699. Le premier est environ trois fois plus soluble dans l'eau que le second : aussi, comme la transformation de l'anhy-

(1) C'est un phénomène tout à fait semblable à la cristallisation du sucre d'orge qui, à la longue, perd spontanément sa transparence.

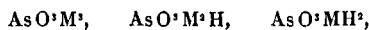
dride vitreux en anhydride porcelanique s'effectue même sur les solutions, une solution, saturée à froid, d'anhydride vitreux laisse déposer lentement de l'anhydride cristallisé.

459. Propriétés chimiques. — L'anhydride arsénieux est réduit par un certain nombre de corps simples, en particulier par l'hydrogène et le carbone. L'hydrogène naissant réduit l'anhydride arsénieux avec formation d'arséniure d'hydrogène. En projetant de l'anhydride arsénieux sur un charbon rouge, on obtient de l'arsenic, et il se développe l'odeur alliagée dont nous avons déjà parlé (447).

Les corps oxydants, le chlore en présence de l'eau, l'ozone, l'acide azotique, le permanganate de potassium, le transforment en acide arsénique : ce sont là des réactions que l'on utilise souvent dans l'analyse chimique.

L'anhydride arsénieux est un poison très violent; son meilleur antidote est le peroxyde de fer récemment précipité, qui le convertit en arsénite, insoluble dans les liquides de l'estomac.

460. Acide arsénieux. — La solution aqueuse de l'anhydride arsénieux possède une réaction acide et l'on peut admettre qu'elle renferme un hydrate AsO^3H^3 correspondant à l'acide phosphoreux, bien qu'on n'ait pu réussir à isoler cet *acide arsénieux*. Cette hypothèse trouve un appui dans l'existence de nombreux arsénites. L'acide arsénieux paraît être tribasique et former des sels correspondant aux formules



où M est un métal monovalent.

Les arsénites d'argent et de cuivre correspondent au premier type, ceux de potassium et de sodium au second.

461. Composition. — Berzélius l'a déterminée par la diminution de poids qu'éprouve, sous l'action de la chaleur, un mélange intime d'anhydride arsénieux et de fleur de soufre. Ce mélange fut chauffé dans une petite ampoule de verre, reliée à un long tube de même substance et courbé en spirale : l'anhydride sulfureux laissait ainsi déposer, dans le serpentín, la vapeur de soufre qu'il avait pu entraîner. En partant de 99^{gr} d'anhydride arsénieux, on obtint une perte de poids de 48^{gr}; ce poids d'anhydride sulfureux renfermant 24^{gr} d'oxygène, l'anhydride arsénieux est formé par la combinaison de 75^{gr} d'arsenic avec 24^{gr} d'oxygène.

Cette composition résulte aussi de l'analyse du chlorure d'arsenic, effectuée d'abord par Pelouze et reprise plus tard par Dumas. En

raisonnant comme nous l'avons fait pour l'acide phosphorique (424), on voit que, le chlorure d'arsenic étant formé de 75 d'arsenic et de $3 \times 35,5$ de chlore, l'anhydride arsénieux renfermera, pour 75 d'arsenic, 3×8 d'oxygène.

462. Caractères de l'anhydride arsénieux et des arsénites. — Les caractères propres de l'anhydride arsénieux ont été indiqués à propos de l'appareil de Marsh (454), et nous n'avons plus qu'à dire quelques mots des arsénites.

Les arsénites alcalins sont seuls solubles dans l'eau. L'acide sulfhydrique donne, dans la solution chlorhydrique des arsénites, un précipité jaune de sulfure d'arsenic As_2S_3 . L'azotate d'argent forme dans les solutions aqueuses des arsénites alcalins un précipité jaune d'arsénite d'argent et, dans les mêmes conditions, le sulfate de cuivre donne un précipité vert (vert de Scheele).

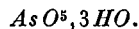
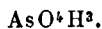
463. Usages. — L'anhydride arsénieux est employé pour la fabrication de deux matières colorantes vertes : le vert de Scheele et le vert de Schweinfurt. On l'utilise aussi, dans la fabrication de certains verres, pour peroxyder l'oxyde ferreux qui colorerait la masse en vert. On en consomme une assez grande quantité pour la destruction d'un certain nombre d'animaux nuisibles : de là le nom de *mort-aux-rats* sous lequel on le désigne quelquefois; le papier *tue-mouches* est préparé avec une solution d'anhydride arsénieux additionnée de sucre ou de gomme. Enfin, à petites doses, on l'emploie assez fréquemment en Médecine.

ANHYDRIDE ARSÉNIQUE.

464. Ce composé ne peut être obtenu par union directe de l'arsenic ou de l'anhydride arsénieux avec l'oxygène; on le prépare en chauffant au rouge sombre l'acide arsénique. Il faut éviter de chauffer jusqu'au rouge blanc, parce qu'alors la déshydratation serait suivie d'une décomposition de l'anhydride arsénique en anhydride arsénieux et oxygène.

L'anhydride arsénique est un corps solide blanc, qui se dissout très lentement, mais en grande quantité, dans l'eau; il se combine alors à ce liquide et donne de l'acide arsénique. Il est réduit au rouge par le charbon, comme l'anhydride arsénieux.

ACIDE ARSÉNIQUE.



Historique. — L'acide arsénique a été obtenu pour la première fois par Scheele en faisant réagir l'eau régale sur l'anhydride arsénieux.

465. Préparation. — Dans les laboratoires, on opère encore par le procédé de Scheele, et l'on utilise une eau régale faible en acide chlorhydrique; mais, industriellement, on effectue l'oxydation de l'anhydride arsénieux en n'employant que de l'acide azotique. Les vapeurs nitreuses qui se dégagent sont recueillies dans une tour à

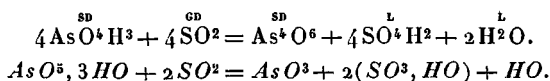
coke, sur lequel coule de l'acide azotique dilué provenant d'une condensation antérieure. Quand la réaction est terminée, on concentre de façon à obtenir un liquide sirupeux ayant la consistance de l'acide sulfurique. Cette solution concentrée d'acide arsénique laisse déposer, au-dessous de 15°, des cristaux transparents d'acide arsénique hydraté $2 \text{AsO}^4 \text{H}^3 + \text{H}^2 \text{O}$.

466. Propriétés. — Ces cristaux d'acide arsénique se dissolvent facilement dans l'eau avec abaissement de température. Quand on porte cet hydrate à 100°, il fond, perd de l'eau et se transforme en acide *orthoarsénique* $\text{AsO}^4 \text{H}^3$, qui cristallise sous forme de fines aiguilles.

Chauffé à 180°, l'acide orthoarsénique perd encore de l'eau et se change en acide *pyroarsénique* $\text{As}^2 \text{O}^7 \text{H}^4$, qui, à son tour, se transforme, à 200°, en acide *métarsénique* $\text{AsO}^3 \text{H}$. Enfin, au rouge sombre, l'eau disparaît totalement et l'on obtient l'anhydride arsénique.

Ces différents hydrates se rapprochent, par leur composition, de ceux de l'acide phosphorique; mais c'est seulement entre l'acide orthoarsénique et l'acide orthophosphorique que l'analogie est complète : en effet, les solutions des acides pyro et métaphosphoriques présentent des caractères propres qui n'appartiennent pas à l'acide orthophosphorique, tandis que les acides pyro et métarséniques se dissolvent dans l'eau avec élévation de température (indice d'une combinaison) et le liquide obtenu possède alors toutes les propriétés de la solution d'acide orthoarsénique. On connaît aussi des sels correspondant aux acides pyro et métarséniques; ils s'obtiennent, comme les phosphates de composition analogue, en soumettant à l'action de la chaleur les orthoarséniates acides; mais ces sels n'existent qu'à l'état solide : au contact de l'eau, ils se transforment immédiatement en orthoarséniates.

L'acide arsénique est facilement réduit par la plupart des agents de réduction, en particulier par l'acide sulfureux.



L'acide arsénique n'est pas précipité immédiatement par l'acide sulfhydrique, mais ce dernier le réduit lentement : il se dépose du soufre et il se forme de l'anhydride arsénieux; celui-ci, à son tour, passe à l'état de trisulfure d'arsenic, si l'acide sulfhydrique est en excès et la liqueur suffisamment acide.

L'acide arsénique est un violent poison; pour un même poids d'arsenic, son action toxique est cependant moindre que celle de l'anhydride arsénieux.

467. **Caractères de l'acide arsénique et des arséniates.** — L'acide arsénique est tribasique et forme trois séries de sels comparables, comme composition et comme propriétés générales, aux orthophosphates. La plupart des arséniates sont insolubles : il n'y a que les sels alcalins qui se dissolvent dans l'eau. Les arséniates partagent avec les arsénites la propriété d'être transformés en arsénure d'hydrogène par l'hydrogène naissant. Ils se distinguent des arsénites par la couleur des précipités que forment l'azotate d'argent et le sulfate de cuivre dans leurs solutions neutres : l'arséniate d'argent AsO^4Ag^3 ou $3AgO$, AsO^5 est un précipité rouge brique, l'arséniate de cuivre AsO^4CuH ou $2CuO$, HO , AsO^5 est un précipité bleu pâle.

468. **Usages.** — L'acide arsénique est employé comme oxydant dans la fabrication des couleurs d'aniline.

ANTIMOINE.

469. **Antimoine, Sb.** — L'antimoine, dont les combinaisons présentent de nombreuses ressemblances avec celles de l'arsenic, doit être rangé à côté de cet élément, bien qu'il ait été souvent regardé comme un métal.

L'antimoine se rencontre à l'état libre dans la Nature; on l'y trouve également à l'état d'oxyde Sb^4O^6 constituant la *sénarmontite* lorsqu'il est cristallisé en octaèdres cubiques et la *valentinite* s'il affecte la forme de prismes orthorhombiques; mais, de tous ses composés naturels, le plus important est le sulfure Sb^2S^3 ou *stibine*.

C'est de son sulfure que l'on extrait l'antimoine. Ce minerai est d'abord soumis à un grillage qui élimine le soufre à l'état d'anhydride sulfureux, tandis que l'antimoine se trouve transformé en un mélange d'anhydride antimonié et d'anhydride antimonique; on ajoute à ce mélange, qui renferme toujours un peu de sulfure non oxydé, du carbonate de sodium et du charbon, puis l'on chauffe au rouge. L'antimoine réduit fond et se rassemble à la partie inférieure du creuset dans lequel on opère. Le produit ainsi obtenu est désigné sous le nom de *régule d'antimoine*; il renferme, comme impuretés, de l'arsenic, du fer, du zinc et du plomb. On le purifie en le faisant fondre avec un mélange de carbonate et d'azotate de sodium qui oxyde les impuretés.

L'antimoine est un corps solide d'un blanc bleuâtre présentant l'éclat métallique. Il est très cassant et peut facilement être réduit en poudre. Sa densité est égale à 6,67. Il fond à 425° et se volatilise au rouge blanc; sa densité de vapeur est égale à 10,72.

Le fluor, le chlore, le brome et l'iode se combinent facilement à l'antimoine. Pulvérisé, il brûle lorsqu'on le projette dans un flacon plein de chlore et se transforme en un mélange de trichlorure et de pentachlorure.

A la température ordinaire, l'oxygène est sans action sur l'antimoine, mais, au rouge, ce dernier brûle dans l'oxygène en donnant des vapeurs d'anhydride antimonieux.

Le soufre, le phosphore, l'arsenic, la plupart des métaux se combinent à l'antimoine sous l'influence de la chaleur.

L'eau et l'acide sulfurique étendu sont sans action à la température ordinaire; ils l'oxydent lentement sous l'influence de la chaleur. A chaud, l'acide chlorhydrique et l'eau régale le transforment en chlorure. L'acide azotique réagit vivement sur l'antimoine, qu'il transforme en un corps blanc insoluble, l'acide métaantimonique SbO^3H .

L'antimoine a de nombreux usages. Il entre dans la composition d'un certain nombre d'alliages auxquels il communique de la dureté; c'est le cas de l'alliage des caractères d'imprimerie qui est formé de plomb et d'antimoine. Il sert à préparer l'émétique (tartrate double de potassium et d'antimoine) ainsi qu'un certain nombre d'autres produits pharmaceutiques.

470. Antimoniure d'hydrogène, SbH^3 ou SbH^3 . — Ce composé, qui présente de grandes analogies avec l'arséniure d'hydrogène, se forme dans des circonstances analogues. On l'obtient en décomposant, par un acide, l'antimoniure de zinc. Il prend également naissance toutes les fois qu'une combinaison soluble d'antimoine, telle que l'émétique, se trouve en présence d'hydrogène naissant.

L'antimoniure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur désagréable. La chaleur le décompose facilement en antimoine et hydrogène. Il brûle en donnant de l'eau et de l'anhydride antimonieux si l'oxygène est en excès, de l'eau et de l'antimoine dans le cas contraire. Nous avons vu, à propos de l'arséniure d'hydrogène (454), comment ce gaz pouvait être distingué de l'antimoniure.

471. Trichlorure d'antimoine, $SbCl^3$ ou $SbCl^3$. — On l'obtient en attaquant, à chaud, le sulfure d'antimoine naturel par l'acide chlorhydrique concentré (258). Le liquide clair est ensuite chauffé jusqu'à élimination complète de l'acide chlorhydrique en excès et enfin soumis à la distillation; on rejette les premières portions et le chlorure vient se solidifier dans le récipient où on le recueille.

Ce chlorure forme une masse butyreuse, blanche, fusible à 73° et bouillant à 223° . Il se dissout dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, mais l'eau pure le décompose en donnant une poudre blanche insoluble (*poudre d'Algaroth*), dont la composition varie avec la manière dont elle a été obtenue. Avec l'eau froide, il se forme du chlorure d'antimonyle $SbOCl$, mais, si l'on emploie l'eau chaude, celui-ci se transforme partiellement en oxyde Sb^4O^6 et l'on a alors un mélange de ces deux corps; par l'action prolongée de l'eau chaude, on finirait par obtenir uniquement de l'oxyde.

On utilise dans l'industrie le chlorure d'antimoine pour *bronzer* les canons de fusils, c'est-à-dire pour les recouvrir d'une couche mince d'antimoine inaltable à l'air.

472. Pentachlorure d'antimoine, $SbCl^5$ ou $SbCl^5$. — On peut l'obtenir soit en faisant passer un rapide courant de chlore sur de l'antimoine en

poudre, légèrement chauffé, soit en saturant de chlore du trichlorure fondu.

Le pentachlorure d'antimoine est un liquide jaune, d'une odeur désagréable, qui se solidifie dans un mélange réfrigérant en donnant des cristaux fusibles à -6° . Soumis à l'action de la chaleur, il distille, mais en se dédoublant partiellement en chlore et trichlorure. Le pentachlorure d'antimoine répand à l'air humide d'épaisses fumées blanches qui sont dues à la formation d'un hydrate solide $SbCl^5 + H^2O$. Une plus grande quantité d'eau fournit un tétrahydrate $SbCl^5 + 4H^2O$ et, finalement, un composé insoluble qui, séché dans le vide en présence d'acide sulfurique, représente l'acide orthoantimonique SbO^3H^3 .

473. Anhydride antimonieux, Sb^4O^6 ou SbO^3 . — Nous avons déjà vu que cet oxyde se rencontre dans la Nature cristallisé soit en octaèdres, soit en prismes. On l'obtient facilement en faisant passer un courant d'air dans un tube contenant de l'antimoine et porté à la température du rouge; il vient se déposer dans les parties froides des aiguilles prismatiques d'anhydride antimonieux, désignées autrefois sous le nom de *fleurs argentines d'antimoine*. Ces aiguilles sont toujours mélangées d'une petite quantité de cristaux octaédriques.

L'anhydride antimonieux est un corps blanc qui fond au rouge et se volatilise au rouge vif. Sa densité de vapeur conduit à représenter sa molécule par la formule Sb^4O^6 . L'anhydride antimonieux est isodimorphe de l'anhydride arsénieux; seulement, tandis que pour l'anhydride arsénieux la forme stable à la température ordinaire est la forme octaédrique, pour l'anhydride antimonieux, c'est la forme prismatique.

L'anhydride antimonieux est insoluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et l'acide tartrique. Chauffé au contact de l'air, il s'oxyde partiellement et se convertit en antimoniate d'antimoine SbO^4Sb , qui est considéré par certains chimistes comme un mélange d'anhydrides antimonieux et antimonique.

On connaît un acide antimonieux SbO^2H que l'on obtient en ajoutant à du trichlorure d'antimoine une solution froide de carbonate de sodium. C'est un corps peu stable qui, à 100° , perd de l'eau et se convertit en anhydride antimonieux.

474. Anhydride antimonique, Sb^3O^5 ou SbO^5 . — C'est une poudre jaune insoluble dans l'eau, que l'on obtient en chauffant vers 300° le produit de la réaction soit de l'acide azotique sur l'antimoine, soit de l'eau sur le pentachlorure d'antimoine. Chauffé à température élevée, il donne, par perte d'oxygène, de l'antimoniate d'antimoine.

L'acide *orthoantimonique* SbO^4H^3 s'obtient, comme nous l'avons vu, en décomposant, par un excès d'eau froide, le pentachlorure d'antimoine. Chauffé à 100° , il perd de l'eau et se convertit en acide *pyroantimonique* $Sb^2O^7H^4$, lequel, à 200° , se transforme à son tour en acide *métaantimonique* SbO^3H . Ce dernier peut être obtenu directement par l'action de l'acide azotique sur l'antimoine. Tous ces acides, chauffés à 300° , donnent de l'anhydride antimonique.

475. Trisulfure d'antimoine, Sb^2S^3 ou SbS^3 . — Ce corps se rencontre dans

la Nature en cristaux prismatiques d'un gris de plomb; c'est cette *stibine* qui sert à la préparation de tous les composés de l'antimoine. Sa densité est 6,4. C'est un corps facilement fusible, qui se volatilise au rouge blanc. On peut l'obtenir à l'état amorphe en précipitant par l'acide sulfhydrique une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine (258). Ce sulfure précipité est orangé; il est insoluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans les sulfures alcalins.

Sous l'influence de la chaleur, le sulfure d'antimoine est réduit par l'hydrogène, le charbon et le fer.

476. Oxysulfures d'antimoine. — Ce sont des composés assez mal définis. En chauffant le sulfure d'antimoine à l'air et fondant le produit du grillage, on obtient une masse vitreuse de couleur brune que l'on désigne sous le nom de *verre d'antimoine*.

Le *kermès*, fréquemment employé en Médecine, est un mélange de sulfure d'antimoine et d'anhydride antimonieux contenant un peu de sulfure et d'antimonite de sodium. On le prépare en faisant bouillir le sulfure d'antimoine avec une solution de carbonate de sodium; on filtre et la liqueur, abandonnée au repos, laisse déposer, par refroidissement, le kermès en flocons d'un brun velouté. En additionnant d'acide chlorhydrique le liquide clair qui a laissé déposer le Kermès, on obtient un précipité désigné sous le nom de *soufre doré d'antimoine* et qui est constitué par un mélange de trisulfure et de pentasulfure d'antimoine.

QUATRIÈME FAMILLE.

CARBONE.

C.		C.
Poids atomique	12	Équivalent.....
		6

477. État naturel. — Le carbone est très répandu dans la Nature : à l'état libre et cristallisé, il constitue le diamant et le graphite; associé à des matières organisées, incomplètement détruites, il forme les charbons fossiles, utilisés comme combustibles dans l'industrie; enfin, combiné avec d'autres corps simples tels que l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, il forme l'élément essentiel de toute matière organique, appartenant soit au règne végétal, soit au règne animal.

478. Différentes variétés de carbone. — Les différentes variétés de carbone, quel que soit leur degré de pureté, peuvent se diviser en deux groupes : les charbons ⁽¹⁾ naturels et les charbons artificiels; nous les décrirons successivement.

Le groupe des charbons naturels comprend deux variétés cristallisées, le diamant et la plombagine, et des variétés amorphes qui constituent les charbons fossiles.

479. Charbons naturels. — *Diamant.* — Les premiers diamants connus étaient originaires de l'Inde; depuis on en a trouvé des gisements au Brésil, dans l'Oural et au Cap. Le diamant, généralement recouvert d'une croûte opaque, se trouve le plus souvent disséminé au milieu de graviers qui occupent le lit même des cours d'eau; cependant, au Cap, les diamants se rencontrent dans de grands puits verticaux dont l'ouverture, de forme circulaire, mesure de 200^m à 300^m de diamètre. Il est parfois nettement cristallisé et le plus souvent transparent. En général, il est incolore; quelquefois cependant il présente une coloration jaune, rose ou bleue, due à des traces d'impuretés. On rencontre aussi des échantillons noirs et opaques, qui peuvent atteindre la grosseur du poing et qui sont employés au forage des trous de sonde; ce diamant noir porte le nom de *carbonado*.

⁽¹⁾ On donne le nom de charbon au carbone mélangé d'une quantité plus ou moins grande d'impuretés.

Les cristaux de diamant appartiennent au système cubique; ce sont, le plus souvent, des octaèdres modifiés par des formes secondaires (solides à 24 et 48 faces); les faces et les arêtes de ces cristaux sont généralement courbes, phénomène qui n'a pas encore reçu d'explication satisfaisante.

La densité du diamant varie de 3,50 à 3,55. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

L'indice de réfraction du diamant est considérable ($n = 2,42$); il en résulte que l'angle limite est très faible : cela explique l'éclat remarquable que prend le diamant quand on le regarde sous une incidence oblique, propriété à laquelle il doit sa grande valeur (1).

La dureté du diamant est très grande : il raye presque tous les corps et cette propriété le fait utiliser pour couper le verre et forer les trous de sonde. Cependant M. Moissan a isolé de nouveaux corps très durs susceptibles de rayer le diamant : ce sont un borure de carbone et un siliciure de bore.

C'est à Lavoisier que l'on doit d'avoir mis en évidence la véritable nature de ce corps. Il fit voir que le diamant résiste à une température élevée lorsqu'il est à l'abri du contact de l'air, mais que, semblable au charbon, il disparaît lorsqu'on le chauffe à l'air, en se transformant en anhydride carbonique.

Le diamant est du carbone presque pur; le poids des impuretés qu'il contient varie de $\frac{1}{500}$ à $\frac{1}{2000}$.

A l'abri de l'air, il se transforme en graphite quand on le soumet à l'action d'une chaleur très intense comme celle que donne l'arc voltaïque.

Du jour où Lavoisier eut démontré que le diamant n'était qu'une variété particulière de carbone, de nombreux essais furent faits pour le reproduire artificiellement, mais, jusque dans ces dernières années, aucun n'avait été couronné de succès. M. Moissan a pu effectuer cette reproduction en faisant cristalliser, sous pression, du carbone dans de la fonte en fusion. Le procédé qui lui a fourni les meilleurs résultats consiste à faire dissoudre, au four électrique, du charbon de sucre dans de la fonte; la masse de fonte fondue est ensuite refroidie brusquement par son immersion dans un bain de plomb fondu. Dans ces conditions, il se forme extérieurement une couche

(1) L'unité de poids adoptée pour la vente du diamant est le *carat* qui équivaut à 0^{gr},205; un diamant taillé, du poids de un carat, vaut de 200^{fr} à 300^{fr} suivant sa limpidité, et le prix de la pierre augmente proportionnellement au carré de son poids.

de fonte solide emprisonnant de la fonte encore liquide et comme celle-ci, semblable à l'eau, augmente de volume en se solidifiant, c'est cette variation de volume qui produit la pression nécessaire.

Le culot métallique ainsi obtenu renferme différentes espèces de carbone. Pour les isoler on attaque la masse, à chaud, successivement par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique. Le mélange des divers carbonés, qui forme le résidu de ces attaques, est alors traité par un mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique; dans ces conditions, le diamant est seul à rester inattaqué (496).

Le corps cristallisé et souvent transparent que l'on obtient ainsi possède toutes les propriétés du diamant : il raye le rubis, sa densité est égale à 3,5 environ et il brûle dans l'oxygène en se transformant en anhydride carbonique; mais les cristaux obtenus ne sont jamais qu'en très petites quantités et leurs dimensions sont très faibles : le plus gros mesurait 0^{mm},5 de diamètre.

Le diamant n'est pas employé en bijouterie tel qu'on le rencontre dans la Nature; on le taille sous des formes appelées *brillant* et *rose*, déterminées de façon à multiplier les jeux de lumière. La taille comprend deux opérations : le *clivage* et le *polissage*.

La première opération est basée sur la propriété que possède le diamant de pouvoir être fendu assez facilement dans des directions parallèles aux faces de l'octaèdre (9); elle permet de faire disparaître la gangue dont est enveloppé le diamant et de lui donner une forme régulière, voisine de celle qu'il doit avoir.

Le polissage consiste à user le diamant sur des meules d'acier recouvertes de poussière de diamant (1) délayée dans un peu d'huile.

480. *Graphite*. — Le graphite ou *plombagine* se rencontre dans les terrains granitiques, en particulier en Sibérie, dans le voisinage d'Irkoustk, d'où vient aujourd'hui la majeure partie de celui que l'on utilise dans l'industrie.

Le graphite naturel cristallisé est assez rare; il semble appartenir au système rhomboédrique; le carbone est donc un corps dimorphe. Le plus souvent, il se présente en grains aplatis ou en masses noires, fibreuses, douces au toucher et laissant sur le papier une trace d'un noir brillant.

(1) Cette poussière est obtenue en pulvérisant des diamants de rebut dans des mortiers : elle porte le nom d'*égrisée*.

Sa densité varie de 2,09 à 2,23; il est bon conducteur de l'électricité. Il contient de 3 à 12 pour 100 d'impuretés.

Le graphite a reçu un certain nombre d'applications. Il sert à la fabrication des crayons. Mélangé à des matières grasses, il donne une pâte utilisée pour adoucir le frottement de certaines pièces de machines. Enfin on l'utilise en galvanoplastie pour rendre conducteurs les moules en gutta-percha que l'on veut recouvrir de métal.

481. *Anthracite*. — L'anthracite appartient au groupe des charbons fossiles, dont il est la variété la plus pure. Il renferme de 87 à 94 pour 100 de carbone pur. L'anthracite est amorphe, d'un noir brillant à éclat résineux. Sa densité varie de 1,30 à 1,75. C'est un charbon très compact qui ne brûle que difficilement. Une fois allumé, il dégage en brûlant une énorme quantité de chaleur, qui en fait un combustible fréquemment employé dans les usines métallurgiques. Soumis à l'action de la chaleur, à l'abri de l'air, l'anthracite ne laisse pas dégager de produits volatils.

482. *Houille*. — Moins riche en carbone pur (78 à 90 pour 100) que l'anthracite, la houille ou *charbon de terre* provient, comme lui, d'une décomposition des matières végétales sous des influences encore mal connues. La houille est amorphe; elle possède une structure feuilletée qui rappelle celle du bois; elle est tantôt terne, tantôt brillante. Sa densité est comprise entre 1,25 et 1,35.

Les houilles qui renferment un grand excès d'hydrogène deviennent pâteuses sous l'action de la chaleur, elles gonflent et brûlent avec une longue flamme: on les désigne sous le nom de houilles *grasses*. Celles qui sont pauvres en hydrogène ne se ramollissent pas, ne gonflent pas et brûlent avec une flamme courte: ce sont les houilles *maigres*.

La houille est employée comme combustible; par la distillation sèche, elle fournit le gaz d'éclairage et des produits volatils qui servent à la fabrication de matières colorantes, en même temps qu'elle donne pour résidu une variété de charbon artificiel connu sous le nom de *coke*. Les produits volatils de la distillation de la houille renferment de l'ammoniaque et l'alcalinité de ces produits distingue la houille du lignite et de la tourbe.

Chauffée avec une solution concentrée de potasse, la houille ne la colore pas ou lui donne seulement une coloration jaune pâle.

483. *Lignite*. — Le lignite est un charbon fossile de formation

plus récente que la houille; la proportion de carbone y varie de 55 à 75 pour 100. Il conserve la structure du bois qui lui a donné naissance. Sa couleur varie du noir au brun; sa densité est environ 1,20. Il brûle très facilement.

Sous l'action de la chaleur, et à l'abri de l'air, le lignite fournit des hydrocarbures, de l'eau, de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique et de l'acide acétique. Le lignite colore en brun une solution chaude de potasse.

Le *jais* ou *jayet* est une variété de lignite très dure et d'un noir très brillant avec lequel on façonne des objets de parure.

La *terre d'ombre*, utilisée comme couleur, est un lignite léger et terreux renfermant environ 35 pour 100 de carbone.

484. *Tourbe*. — La tourbe est une sorte de terreau d'une couleur brune; elle est formée par de la matière végétale à peine minéralisée. A la distillation, elle donne, comme le bois et le lignite, un liquide acide.

485. **Charbons artificiels.** — *Coke*. — Le coke est le résidu de la distillation de la houille en vases clos; son aspect varie avec la nature de la houille qui a servi à le produire. Les houilles grasses, auxquelles la chaleur fait subir une sorte de demi-fusion, donnent un charbon boursoufflé, très brillant, d'un gris métallique. Les houilles maigres fournissent un produit qui conserve l'aspect de la houille employée.

Par la calcination la houille donne de 60 à 70 pour 100 de coke.

Le coke qui provient des usines à gaz est réservé aux usages domestiques. Pour le chauffage des machines à vapeur on lui préfère un coke plus dense obtenu par calcination dans des fours.

Le coke renferme environ 90 pour 100 de carbone. Plongé dans l'eau, il peut absorber jusqu'à la moitié de son poids de ce liquide.

Ce charbon brûle assez difficilement, mais en grande masse et sous l'influence d'un tirage actif il fournit une grande quantité de chaleur; c'est un combustible précieux pour les usages domestiques et le chauffage des locomotives ou des usines métallurgiques.

486. *Charbon de cornue*. — Toutes les fois que l'on fait passer, dans un tube chauffé au rouge, des gaz hydrocarbonés, ceux-ci sont partiellement décomposés en hydrogène ou produits moins carburés et en carbone qui se dépose sur les parois du tube. Une décomposi-

tion de ce genre se produit dans les cornues qui servent à la préparation du gaz d'éclairage; aussi, au bout de peu de temps, trouve-t-on leur partie supérieure recouverte d'un enduit noir et brillant, désigné sous le nom de charbon de cornue.

C'est un charbon assez pur; il est dur, sonore et bon conducteur de l'électricité; sa densité est 2,35. Ce charbon compact brûle difficilement.

487. *Charbon de bois.* — Le bois est principalement formé de *cellulose* ($C^6H^{10}O^5$)ⁿ, substance qui peut être considérée comme une combinaison de carbone et d'eau; il renferme en outre des matières minérales que l'on retrouve à l'état de cendres dans sa combustion et une quantité d'eau variable, qu'on peut lui enlever par la dessiccation.

Quand on chauffe en vases clos du bois desséché, une partie de la cellulose se dédouble en eau et carbone; le reste subit une décomposition plus complexe et donne naissance à des produits volatils, dont les principaux sont du formène, de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique, de l'alcool méthylique (esprit de bois), de l'acide acétique (acide pyroligneux) et des goudrons. Le résidu de la décomposition est une substance noire, dépourvue d'éclat et ayant la forme du bois employé : c'est le charbon de bois.

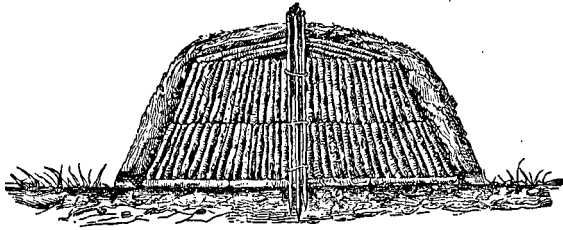
Comme il se dégage, pendant la décomposition, des produits carbonés volatils, le rendement en charbon de bois est toujours inférieur au poids total du carbone contenu dans le bois : ainsi, le bois renfermant, en moyenne, 38 pour 100 de carbone, on ne dépasse jamais 28 pour 100 comme rendement en charbon de bois; encore faut-il que l'opération ait été parfaitement conduite. Le charbon décomposant l'eau au rouge (495), il est indispensable de conduire l'opération de manière que le bois n'atteigne la température du rouge que quand la totalité de l'eau aura été chassée.

Deux procédés sont employés pour la préparation de ce combustible : ce sont le procédé de *carbonisation en meules* et le procédé de *distillation en vases clos*.

488. *CARBONISATION EN MEULES.* — Autour de trois ou quatre bûches centrales un peu espacées (*fig. 79*), on dispose verticalement, sur une aire bien plane, des rondins de bois de 40^{cm} de longueur environ, en ayant soin de laisser entre eux le moins d'espace possible. On superpose ainsi deux ou trois lits dont le diamètre va en

diminuant. La meule est ensuite recouverte de débris de végétaux puis d'une couche de terre dans laquelle on pratique, à la partie inférieure, des ouvertures ou *évents*, qui permettent à l'air de pénétrer jusqu'à la cheminée formée par les bûches centrales.

Fig. 79.



La meule étant ainsi disposée, on remplit la cheminée de petit bois enflammé. Lorsque la combustion est bien établie à la partie supérieure, on bouche la cheminée et l'on ouvre un peu plus bas des événements qui donnent issue aux produits de la carbonisation; il se dégage d'abord une fumée épaisse qui devient peu à peu transparente et bleuâtre; c'est l'indice que la carbonisation est terminée au niveau des événements; on les bouche et l'on en pratique de nouveaux un peu plus bas. Quand la combustion s'est ainsi propagée jusqu'en bas, on bouche toutes les ouvertures et on laisse refroidir la meule pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps on la démolit et l'on sépare le charbon des morceaux de bois mal carbonisés, connus sous le nom de *fumerons*.

La durée de l'opération varie avec la grandeur de la meule et l'état de dessiccation du bois : elle est généralement comprise entre cinq et vingt jours. Dans ce procédé, analogue à celui des calcaroni pour l'extraction du soufre de ses minerais, une partie du bois, en brûlant, fournit la chaleur nécessaire à la carbonisation de celui qui échappe à la combustion.

489. DISTILLATION EN VASES CLOS. — La distillation s'effectue dans des cornues cylindriques en tôle communiquant, par leur partie supérieure, avec des récipients destinés à condenser les produits volatils de la décomposition. Le rendement est de 27 à 28 pour 100 du poids du bois, tandis que, dans le procédé des meules, il n'est que de 17 à 18 pour 100. Malgré cet avantage, et celui qui résulte de la condensation des produits volatils, c'est presque toujours au procédé des meules que l'on donne la préférence, à cause des frais considé-

rables qu'entraînent les appareils de distillation. Le procédé de distillation est surtout employé pour la préparation du charbon qui sert à la fabrication de la poudre et qui doit être très poreux et très combustible. Le bois, utilisé dans ce cas, est un bois léger, tel que celui de bourdaine ou de peuplier.

La température à laquelle s'est effectuée la carbonisation influe beaucoup sur les propriétés du charbon de bois : il est d'autant plus combustible et plus léger qu'il a été préparé à une plus basse température.

490. *Charbons agglomérés.* — Les poussières de divers charbons (houille, coke, etc.) sont difficiles à brûler sous cette forme; pour les utiliser, on les agglomère avec une substance plastique et l'on en façonne des briquettes. Le poussier est intimement mélangé avec du *brai* (1), et la pâte obtenue est comprimée dans des moules, puis calcinée à l'abri du contact de l'air. Ces agglomérés sont employés pour les usages domestiques et pour le chauffage d'un certain nombre de machines à vapeur. C'est avec ces agglomérés que l'on fabrique aujourd'hui les charbons utilisés comme pôles positifs dans les piles de Bunsen et ceux qui servent pour la lumière électrique.

491. *Noir animal.* — On désigne sous le nom de *noir animal* ou de *charbon d'os* le produit de la calcination des os en vases clos. Dans cette opération, les os laissent dégager des produits volatils azotés d'une odeur très désagréable, et le résidu est formé par une substance noire qui conserve la forme de l'os. Ce charbon ne renferme guère que 10 pour 100 de carbone, le reste est principalement formé par du phosphate et du carbonate de calcium.

Le noir animal possède la propriété remarquable d'absorber les matières colorantes d'origine organique. Ainsi, si l'on agite, pendant quelques instants, de la teinture de tournesol ou du vin rouge avec du noir animal, puis que l'on filtre, on obtient un liquide incolore. Cette propriété est fréquemment utilisée dans l'industrie, en particulier pour décolorer les jus sucrés. Lorsque le noir animal a servi un certain nombre de fois, il devient incapable d'absorber les matières colorantes : on le revivifie en détruisant la matière colorante par une nouvelle calcination.

Pour certains usages, il est nécessaire d'avoir du noir animal

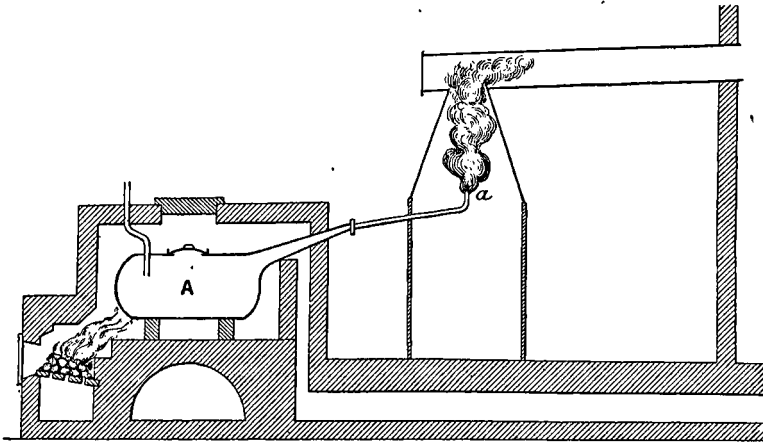
(1) On donne le nom de *brai* au résidu semi-fluide de la distillation du goudron de houille.

exempt de matières minérales : on l'obtient à cet état en le lavant avec de l'acide chlorhydrique qui dissout le phosphate et le carbonate de calcium ; le noir animal lavé possède un pouvoir décolorant un-peu moindre.

492. *Noir de fumée.* — Les matières organiques riches en carbone, telles que les résines et les huiles, éprouvent une combustion incomplète lorsqu'on les brûle en présence d'une quantité d'air insuffisante ; elles brûlent alors avec une flamme rougeâtre fuligineuse, qui laisse déposer sur les corps qu'elle rencontre un charbon ténu qui constitue le noir de fumée.

Le procédé employé pour préparer le noir de fumée consiste à faire tomber goutte à goutte, dans une cornue de fonte A chauffée au rouge (*fig. 80*), soit de l'huile lourde de houille, soit de la naphtha-

Fig. 80.



line brute fondue dans un récipient métallique. Les gaz provenant de la décomposition des hydrocarbures s'échappent par l'orifice *a* où on les enflamme. Au-dessus de l'orifice est disposé un entonnoir relié à un gros tuyau coudé, qui conduit le noir à la chambre de condensation. Celle-ci présente la forme d'un parallépipède de 40^m de long sur 20^m de large et 5^m environ de hauteur et ne comporte le plus souvent que les quatre murs ; quelquefois, mais rarement, on y dispose des toiles ou des cloisons formant chicanes. Une petite cheminée en bois, placée sur le toit du côté opposé à l'arrivée de la fumée, détermine dans la chambre un léger courant d'air. Le

noir le plus pur et le plus ténu se dépose dans les parties les plus éloignées du foyer.

Ainsi obtenu, le noir de fumée ne peut retenir comme impuretés que des matières goudronneuses, dont on le débarrasse facilement en le calcinant au rouge à l'abri du contact de l'air.

On s'en sert pour la fabrication de l'encre d'imprimerie et de l'encre de Chine, ainsi que pour la peinture en noir.

493. Charbon de sucre. — Dans les laboratoires on a quelquefois besoin de carbone pur. On le prépare en chauffant au rouge, dans un creuset, du sucre candi; il se dégage de l'eau, puis quelques produits carbonés volatils et l'on obtient comme résidu un charbon boursoufflé, cassant et d'un éclat métallique. Ce charbon renferme encore des traces d'hydrogène dont on peut le débarrasser en le chauffant au rouge dans un courant de chlore.

494. Propriétés physiques. — Les différentes variétés de charbon possèdent, et cela à un degré d'autant plus élevé qu'ils sont plus poreux, la propriété d'absorber les gaz, sans former avec eux de combinaison. C'est le charbon de bois qui les absorbe le plus facilement; il suffit, pour le montrer, de chauffer un morceau de charbon au rouge et de le plonger sous le mercure pour le refroidir sans qu'il puisse absorber d'air; si on le fait alors passer dans une éprouvette remplie d'ammoniac, celui-ci est rapidement absorbé et le mercure monte jusqu'au sommet.

Ce phénomène, tout à fait comparable à la dissolution des gaz dans l'eau, obéit aux mêmes lois. Ainsi, l'absorption est d'autant plus considérable que la température est plus basse et que le gaz se trouve à une pression plus élevée; les gaz les plus solubles dans l'eau sont aussi les plus facilement absorbables. Un volume de charbon de bois absorbe :

	Volumes.		Volumes.
Ammoniac.....	90	Anhydride carbonique...	35
Acide chlorhydrique....	85	Oxygène.....	9
Anhydride sulfureux....	65	Azote.....	7

Quand on chauffe ces charbons imprégnés de gaz ou qu'on les place dans le vide, le gaz se dégage.

C'est en raison de la facilité avec laquelle il absorbe les gaz et les matières organiques que l'on emploie quelquefois le charbon pour désinfecter les eaux qui ont subi un commencement d'altération.

Les différentes variétés de charbons artificiels conduisent d'autant mieux la chaleur et l'électricité qu'ils ont été préparés à une température plus élevée. Il en résulte que les charbons préparés à une haute température doivent être difficilement inflammables : en effet, si on les chauffe en un point et qu'on les abandonne à eux-mêmes, la chaleur se répartit dans toute la masse et aucun point ne se trouve à une température suffisante pour que la combustion puisse continuer. Avec les charbons mauvais conducteurs, les points chauffés ne cèdent que peu de chaleur aux points voisins et la combustion se poursuit; les charbons poreux, qui sont forcément mauvais conducteurs, sont, par cela même, très combustibles.

La chaleur spécifique du carbone a été l'objet de nombreuses déterminations, parce que cet élément ne rentrait pas dans la loi de Dulong et Petit (27). Les expériences de Weber ont surtout porté sur le graphite; elles ont montré que sa chaleur spécifique croît rapidement avec la température, mais ne tend pas vers une valeur fixe, comme on l'a quelquefois affirmé.

Si l'on construit la courbe qui représente la chaleur spécifique en fonction de la température, on observe qu'elle est d'abord représentée par une droite entre -50° et 250° ; à cette température, il y a un changement de direction brusque avec rapprochement vers l'axe des températures, et l'on obtient une nouvelle droite entre 250° et 1000° . L'existence de ce point anguleux semble indiquer un changement d'état, accompagné d'une absorption de chaleur. Cette hypothèse se trouve confirmée par des déterminations plus récentes de M. Monckman sur le pouvoir thermo-électrique, la résistance et le coefficient de dilatation du graphite; les courbes qui représentent ces différentes quantités en fonction de la température présentent de même un point anguleux à 250° .

495. Propriétés chimiques. — Le fluor, l'oxygène, le soufre, le silicium et le bore sont les seuls métalloïdes qui se combinent au carbone sous l'influence de la chaleur. La combinaison se produit au rouge et fournit, avec le fluor, du fluorure de carbone. Avec l'oxygène, il se forme de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique, suivant les proportions des corps réagissants; avec le soufre, on obtient du sulfure de carbone. Pour le silicium et le bore la combinaison ne se produit qu'à la température de l'arc électrique; il se forme du siliciure ou du borure de carbone.

En faisant jaillir l'arc électrique entre deux pointes de charbon, placées dans une atmosphère d'hydrogène, M. Berthelot a réalisé la combinaison des deux corps avec formation d'un hydrocarbure gazeux, l'*acétylène*.

Le carbone peut aussi se combiner à l'azote en présence des alcalis et donner ainsi naissance à des cyanures.

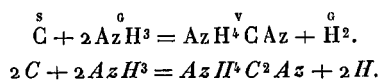
Enfin le carbone se combine, à haute température, pour donner des carbures, avec un assez grand nombre de métaux, en particulier avec ceux de la famille du fer; les carbures de fer constituent les fontes et les aciers.

Parmi les corps composés, c'est surtout sur les combinaisons oxygénées que le carbone réagit. Il réduit tous les composés oxygénés des métalloïdes; pour l'anhydride silicique, la réduction n'a lieu qu'à la température fournie par l'arc électrique et l'on obtient un mélange de silicium et de siliciure de carbone.

Quand on fait passer un courant de vapeur d'eau à travers un tube rempli de charbon et porté au rouge, l'eau est décomposée et il se dégage de l'hydrogène mélangé d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique; c'est ce mélange gazeux que l'on désigne sous le nom de *gaz de l'eau*, et dont la combustion est quelquefois utilisée pour l'éclairage ou le chauffage.

A part la magnésie, le carbone réduit tous les oxydes métalliques à une température plus ou moins élevée en se transformant soit en oxyde de carbone, soit en anhydride carbonique.

Parmi les composés hydrogénés, le carbone ne réagit guère que sur l'ammoniac; la réaction se produit au rouge, elle fournit du cyanure d'ammonium et de l'hydrogène.



496. Caractères du carbone. — Le carbone se présente sous un si grand nombre de variétés qu'il est difficile d'indiquer des caractères extérieurs qui leur soient communs. Sous ses différentes formes, le carbone est infusible et absolument fixe aux plus hautes températures que l'industrie puisse produire; il est insoluble dans tous les liquides connus, à l'exception de la fonte en fusion, qui, par refroidissement, le laisse déposer sous forme de paillettes cristallines. Enfin, toutes les variétés de carbone, portées à une température élevée dans un courant d'air, donnent naissance à de l'anhydride carbonique.

La manière dont se comportent, à basse température, les différentes variétés de carbone vis-à-vis du mélange oxydant de chlorate de potassium et d'acide azotique fumant a permis à M. Berthelot de les diviser en trois groupes :

1° Le diamant, qui n'est pas attaqué par ce mélange oxydant;

2° Les graphites, qui, à son contact, se transforment en une substance insoluble, l'*oxyde graphitique* $\text{C}^{11}\text{H}^4\text{O}^5$. Ce composé se présente sous forme d'écaillés jaunâtres; il se décompose brusquement et avec déflagration sous l'influence de la chaleur;

3° Les charbons amorphes, que le mélange oxydant convertit en acides humiques solubles dans l'eau et lui communiquant une coloration brune.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE.

Le carbone se distingue de tous les autres éléments par la propriété qu'il possède de former avec l'hydrogène un nombre considérable de composés. Ces corps, qui ont reçu le nom d'*hydrocarbures*, sont tantôt gazeux, comme le formène et l'éthylène, tantôt liquides tels que la benzine, l'essence de térébenthine, tantôt solides comme la paraffine ou la naphthaline.

La branche de la Chimie qui s'occupe de ces composés et des différents produits qui en dérivent constitue la *Chimie organique*. Bien que cette partie de la Chimie ne rentre pas dans le cadre de cet Ouvrage, nous étudierons ici trois hydrocarbures gazeux qui entrent, avec quelques-uns des gaz que nous avons déjà étudiés, dans la composition du gaz d'éclairage. Ce sont :

Le formène.....	CH ⁴	C ² H ⁴ .
L'éthylène.....	C ² H ⁴	C ⁴ H ⁴ .
L'acétylène.....	C ² H ²	C ⁴ H ² .

FORMÈNE.

$$\text{CH}^4 = 22^{\text{lit}}, 32.$$

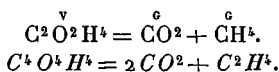
$$\text{C}^2\text{H}^4 = 22^{\text{lit}}, 32.$$

Historique. — Le formène, *protocarbure d'hydrogène* ou *gaz des marais*, est connu depuis les temps les plus reculés. Volta démontra la présence de l'anhydride carbonique dans les produits de sa combustion et le distingua ainsi de l'hydrogène avec lequel il était confondu.

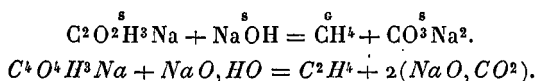
497. État naturel. — Ce gaz est assez répandu dans la Nature. Il se rencontre dans la vase des marais, où il provient de la putréfaction des matières organiques; en remuant cette vase, on voit monter à la surface des bulles d'un gaz inflammable, formé par un mélange de formène, d'azote et d'anhydride carbonique. On le trouve souvent dans les mines de houille; c'est lui qui constitue le *feu grisou* des mineurs. Enfin, il se dégage en grande abondance des sources de pétrole en Pensylvanie et sur le bord de la mer Caspienne.

498. Préparation. — Pour le préparer, on a généralement recours à la décomposition qu'éprouvent, sous l'influence de la chaleur, l'acide acétique et les acétates.

Quand on fait passer de la vapeur d'acide acétique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'acide se dédouble en anhydride carbonique et formène, que l'on peut isoler en faisant traverser au mélange une solution de potasse.

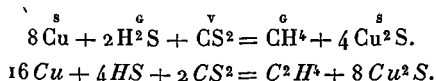


Le plus souvent, on préfère chauffer dans une cornue en grès, à une température voisine du rouge, un mélange d'acétate de sodium fondu et de soude, ou mieux de chaux sodée ⁽¹⁾; le gaz est recueilli sur la cuve à eau.



Pour obtenir un gaz aussi pur que possible, il faut avoir soin de ne chauffer le mélange qu'à la température la plus basse qui donne un dégagement gazeux; même avec cette précaution, le gaz renferme généralement une petite quantité d'hydrogène et d'éthylène dont on ne peut le débarrasser.

Synthèse. — Le formène a été obtenu synthétiquement par M. Berthelot en faisant passer, sur du cuivre chauffé au rouge, un mélange d'acide sulfhydrique et de vapeur de sulfure de carbone.



499. Propriétés physiques. — Le formène est un gaz incolore, sans odeur ni saveur. Sa densité est 0,558; à 0° et 76^{cm}, un litre de formène pèse 0^{gr},721.

Ce gaz, qui pendant longtemps fut considéré comme permanent, a été liquéfié pour la première fois par M. Cailletet; sa température critique est — 82° et il bout à — 164°, sous la pression atmosphérique. M. Olszewski l'a solidifié en le refroidissant à — 185°. C'est un gaz très peu soluble dans l'eau.

500. Propriétés chimiques. — Le formène ne se combine, par voie d'*addition*, à aucun corps; c'est pour cette raison qu'on lui donne le nom de carbure *saturé* ⁽²⁾.

Le chlore réagit très énergiquement sur le formène; la réaction peut être accompagnée d'une explosion si l'on opère à la lumière; mais, si l'on a soin de diluer les deux gaz avec une certaine quantité

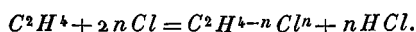
⁽¹⁾ La chaux sodée est un mélange de soude et de chaux; celle-ci empêche la soude de fondre et de venir se combiner à la matière de la cornue pour donner un silicate fusible, ce qui entrainerait la destruction de ce récipient.

⁽²⁾ C'est le premier terme de la série des hydrocarbures saturés ou *paraffines*, dont la formule générale est CⁿH²ⁿ⁺².

d'anhydride carbonique, on peut obtenir successivement les quatre produits de substitution (123) suivants :

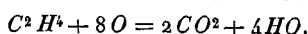
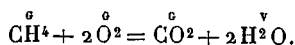
Chlorure de méthyle.....	CH^3Cl	$\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}$,
Chlorure de méthylène.....	CH^2Cl^2	$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$,
Chloroforme.....	CHCl^3	C^2HCl^3 ,
Tétrachlorure de carbone.....	CCl^4	C^2Cl^4 .

La formule suivante rend compte de la production de ces différents composés.



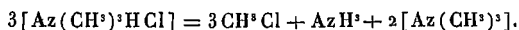
Parmi ces produits de substitution, les deux plus importants sont le chlorure de méthyle (1), qui bout à -21° sous la pression atmosphérique, et que l'on utilise comme réfrigérant (fabrication de la glace), et le chloroforme (2) employé en Médecine.

Le formène est un gaz très inflammable; il brûle avec une flamme peu éclairante, en donnant de l'anhydride carbonique et de l'eau.



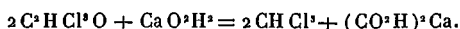
Le mélange de 1^{vol} de formène et de 2^{vol} d'oxygène détone (3) avec une extrême violence, à l'approche d'un corps enflammé. En remplaçant l'oxygène par 8^{vol} d'air, on obtient encore une forte ex-

(1) Dans l'industrie, on prépare le chlorure de méthyle à l'aide des vinasses de betteraves; celles-ci, soumises à la distillation, abandonnent une base organique, la *triméthylamine* $\text{Az}(\text{CH}^3)^3$, que l'on condense dans l'acide chlorhydrique. En chauffant vers 35° le chlorhydrate de triméthylamine, celui-ci se décompose en chlorure de méthyle, ammoniac et triméthylamine.



On fait passer ces gaz dans l'acide chlorhydrique qui retient les deux bases, et l'on recueille le chlorure de méthyle dans un gazomètre, d'où on l'extrait au moyen d'une pompe aspirante et foulante qui le liquéfie dans des récipients métalliques.

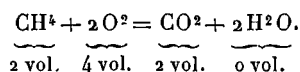
(2) Ce chloroforme est produit industriellement par la réaction du chlorure de chaux sur l'alcool. Le chlorure de chaux agit d'abord comme oxydant, pour former l'aldéhyde $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$, puis comme chlorurant, pour donner le *chloral* ou aldéhyde trichloré $\text{C}^2\text{HCl}^3\text{O}$; l'excès d'alcali que renferme le chlorure de chaux dédouble ensuite le chloral en chloroforme et oxyde de carbone, qui se combine à la chaux (532) pour donner du formiate de calcium.



(3) D'après MM. Mallard et Le Chatelier, ce mélange prend feu entre 600° et 650° .

plosion. C'est ce mélange explosif qui est la cause des accidents terribles que produit le grisou dans les mines de houille. Nous verrons plus loin (524) comment on peut les éviter, dans la plupart des cas, au moyen des lampes de sûreté.

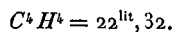
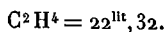
501. Composition. — Dalton a effectué l'analyse du formène par la combustion eudiométrique d'un mélange de ce gaz avec un excès d'oxygène. La réaction est la suivante :



En introduisant dans l'eudiomètre 100^{cc} de formène et 300^{cc} d'oxygène, on obtient, après le passage de l'étincelle, un résidu égal à 200^{cc} (100^{cc} CO² + 100^{cc} O), dont on détermine la composition à l'aide de la potasse. Ce réactif, en absorbant l'anhydride carbonique, produit une diminution de volume de 100^{cc}, et le gaz restant est de l'oxygène pur, entièrement absorbable par le phosphore. Ainsi, le formène exige, pour brûler, un volume d'oxygène double du sien et fournit, en brûlant, un volume d'anhydride carbonique égal au sien. Or les poids de volumes égaux de formène, d'oxygène et d'anhydride carbonique sont entre eux comme les densités de ces gaz, c'est-à-dire comme les nombres 8, 16 et 22; par suite 16^{gr} de formène exigent, pour brûler, 64^{gr} d'oxygène et donnent ainsi 44^{gr} d'anhydride carbonique, contenant 12^{gr} de carbone. Il en résulte que, dans le formène, le rapport des poids de l'hydrogène et du carbone est $\frac{4}{12}$. Ce gaz doit donc être représenté par la formule CH⁴.

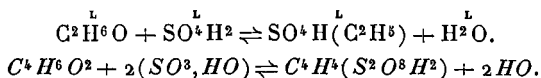
502. Caractères du formène. — Il n'existe pas de réaction qui permette de caractériser le formène d'une manière absolue. Le dosage quantitatif du carbone et de l'hydrogène peut seul renseigner à ce sujet, après que l'on aura reconnu que ce gaz est combustible, et que les produits de sa combustion sont de l'eau et de l'anhydride carbonique (544).

ÉTHYLÈNE.

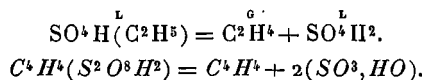


Historique. — L'éthylène, ou *bicarbure d'hydrogène*, a été découvert par Becher au xvii^e siècle; ses propriétés ont été étudiées, à la fin du siècle dernier, par quatre chimistes hollandais, Deimann, van Troostwyk, Bondt et Lauwerenburgh, qui lui ont donné le non de *gaz oléfiant*, parce qu'il a la propriété de se combiner au chlore pour former un liquide huileux (*liqueur des Hollandais*).

503. Préparation. — Ce gaz se prépare au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique. On verse peu à peu un excès d'acide sulfurique concentré dans de l'alcool, en ayant soin de placer dans l'eau le vase où se fait le mélange, pour éviter une trop grande élévation de température. On obtient ainsi une solution sulfurique d'un acide, que l'on appelle *éthylsulfurique* ou *sulfovinique*.



On introduit cette solution dans un ballon avec une petite quantité de vaseline qui se répand à la surface du liquide et empêche la masse de se boursoufler pendant la décomposition. On porte alors rapidement la température au-dessus de 160°; dans ces conditions, l'acide éthylsulfurique se décompose en éthylène et acide sulfurique.



En réalité, la décomposition n'est pas aussi simple : il se produit de l'éther (C^2H^5)₂O, surtout si la température est inférieure à 160°, puis des anhydrides carbonique et sulfureux. Le gaz ainsi obtenu est donc impur : on le purifie en le faisant passer dans deux flacons laveurs contenant, le premier, de la potasse, le second de l'acide sulfurique; la potasse retient les deux anhydrides, l'acide sulfurique arrête les vapeurs d'alcool et d'éther.

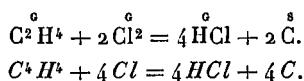
504. Propriétés physiques. — L'éthylène est un gaz incolore, possédant une odeur éthérée particulière. Sa densité est 0,971; un litre de ce gaz pèse 1^{gr}, 255 à 0° et 76^{cm}. L'éthylène a été liquéfié, pour la première fois, par Faraday; à 0°, la liquéfaction se produit sous une pression de 45^{atm}; le liquide obtenu est incolore, bout à — 103° sous la pression atmosphérique et se solidifie à — 169°. L'eau n'en dissout guère que le sixième de son volume; mais l'alcool et l'éther en dissolvent davantage.

505. Propriétés chimiques. — A la température du rouge, l'éthylène se décompose en hydrogène et acétylène, qui peuvent réagir l'un sur l'autre pour former d'autres hydrocarbures.

Le chlore peut agir de différentes manières sur l'éthylène.

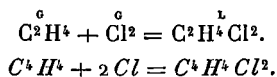
Si, dans une éprouvette un peu haute, on introduit un mélange

de 1^{vol} d'éthylène et de 2^{vol} de chlore, puis qu'on enflamme ce mélange, il brûle avec une flamme rougeâtre et la combustion se propage lentement de haut en bas; il se produit de l'acide chlorhydrique et un charbon très ténu se dépose sur les parois de l'éprouvette.



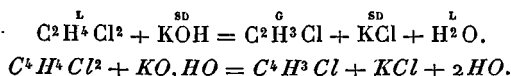
C'est là un exemple très net de combustion sans le concours de l'oxygène; on peut fermer l'orifice de l'éprouvette sans empêcher la flamme de se propager.

Le chlore et l'éthylène peuvent également réagir, sans l'intervention de la chaleur, pour donner un produit d'*addition*; en introduisant, dans une éprouvette placée sur la cuve à eau, volumes égaux de ces deux gaz, on voit le volume gazeux diminuer peu à peu; l'eau s'élève dans l'éprouvette et sa surface se recouvre de gouttelettes huileuses, qui tombent bientôt au fond du liquide; finalement l'eau remplit toute l'éprouvette si les volumes des deux gaz sont rigoureusement égaux. La réaction, lente à la lumière diffuse, est plus rapide à la lumière solaire. Le produit que l'on obtient ainsi est le bichlorure d'éthylène ou *liqueur des Hollandais*.



Si l'on met de nouveau ce liquide en présence du chlore, il se produit des phénomènes de substitution et l'on obtient les corps $C^2H^3Cl^3 \dots C^2Cl^6$, qui sont les dérivés de substitution de l'éthane C^2H^6 , homologue supérieur du formène.

Dans aucun cas, le chlore ne donne *directement* de produit de substitution avec l'éthylène; le premier corps qui se forme est le produit d'addition $C^2H^4Cl^2$; c'est pour cette raison que l'éthylène est dit un hydrocarbure *non saturé* (1). On connaît cependant des produits de substitution de l'éthylène, mais ils s'obtiennent par voie indirecte, en faisant réagir la potasse sur les dérivés chlorés de l'éthane.

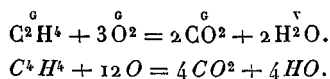


(1) C'est le premier terme d'une série d'hydrocarbures non saturés : les *oléfines*, de formule générale C^nH^{2n} .

Le brome réagit comme le chlore sur l'éthylène et donne le dibromure liquide $C^2H^4Br^2$; la formation de ce composé est souvent utilisée pour séparer l'éthylène d'avec d'autres gaz et le doser dans un mélange gazeux.

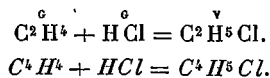
L'iode donne un biiodure solide $C^2H^4I^2$.

L'éthylène brûle avec une flamme éclairante en donnant un léger dépôt de charbon sur les parois de l'éprouvette qui le contenait. Les produits de la combustion complète sont de l'anhydride carbonique et de l'eau.

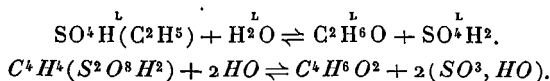


Le mélange des deux gaz, dans les proportions indiquées par cette formule, détone violemment à l'approche d'un corps enflammé.

L'éthylène se combine directement aux acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, pour former des dérivés halogénés de l'éthane (chlorure, bromure et iodure d'éthyle).

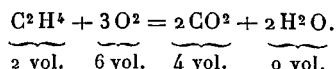


Par une agitation prolongée avec l'acide sulfurique, l'éthylène se combine avec ce composé pour donner de l'acide éthylsulfurique, par une réaction inverse de celle qui a produit l'hydrocarbure (503). En distillant cet acide avec de l'eau, on régénère l'alcool, dont M. Berthelot a ainsi réalisé la synthèse directe.



Enfin, les agents oxydants, tels que le permanganate de potassium, transforment l'éthylène en acide oxalique $C^2O^4H^2$.

506. Composition. — Dalton l'a déterminée, comme celle du formène (501), au moyen de l'eudiomètre.

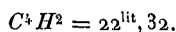
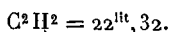


On a introduit dans l'eudiomètre 100^{cc} d'éthylène et 400^{cc} d'oxygène; après le passage de l'étincelle, le résidu fut de 300^{cc} dont 200^{cc} absorbables par la potasse (anhydride carbonique) et 100^{cc} ab-

sorbables par le phosphore (oxygène). En raisonnant comme nous l'avons fait à propos du formène, on déduit de ces résultats que 28^{gr}. d'éthylène fournissent, en brûlant, 88^{gr}. d'anhydride carbonique contenant 24^{gr}. de carbone. Le rapport des poids de l'hydrogène et du carbone dans cet hydrocarbure est donc $\frac{4}{24}$; la formule C^2H^4 est l'expression de cette analyse.

507. **Caractères de l'éthylène.** — L'éthylène brûle avec une flamme éclairante, en donnant de l'eau et de l'anhydride carbonique (544). Il est absorbé par le brome, propriété qu'il partage avec les autres hydrocarbures non saturés, et qui le distingue du formène et de sets homologues. Il se distingue d'ailleurs des autres oléfines en ce qu'il ne se combine qu'*lentement* à l'acide sulfurique, des carbures de la série de l'acétylène en ce qu'il n'est pas absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal (542).

ACÉTYLÈNE.

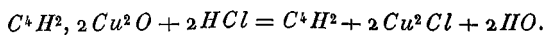
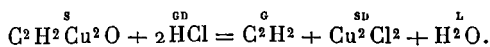


Historique. — Ce gaz a été découvert par E. Davy. M. Berthelot en a réalisé la synthèse et étudié les principales propriétés.

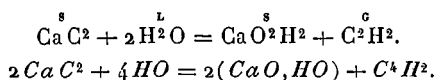
508. **Préparation.** — L'acétylène prend naissance toutes les fois que l'on fait passer dans un tube chauffé au rouge l'éthylène et les vapeurs d'éther ou d'alcool.

Il se forme également de l'acétylène dans la combustion incomplète de toutes les matières organiques. Ainsi, si l'on verse un peu d'éther dans une éprouvette à gaz et que l'on enflamme la vapeur à l'orifice, il se produit de l'acétylène, dont on peut reconnaître la présence au moyen du chlorure cuivreux.

C'est généralement à la combustion incomplète du gaz de l'éclairage que l'on a recours pour préparer l'acétylène. On réalise cette combustion au moyen d'un brûleur spécial, imaginé par M. Jungfleisch, et l'on sépare l'acétylène des produits gazeux qui l'accompagnent à l'aide du chlorure cuivreux. On fait barboter le mélange gazeux dans une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, qui retient l'acétylène sous forme d'un composé insoluble, rouge marron, l'*acétylure cuivreux*, dont la composition est représentée par la formule $C^2H^2Cu^2O$. Ce composé est lavé et introduit humide dans un petit ballon avec de l'acide chlorhydrique concentré : en chauffant légèrement, la combinaison se détruit et il se dégage de l'acétylène.



509. Ce procédé fournit de l'acétylène pur, mais il a l'inconvénient d'être assez compliqué. On peut, comme l'a indiqué M. Moissan, obtenir facilement de l'acétylène presque aussi pur en décomposant par l'eau le carbure de calcium (1). Celui-ci est introduit dans un petit flacon à deux tubulures dont l'une porte le tube abducteur et l'autre un entonnoir à robinet par lequel l'eau s'écoule goutte à goutte. Il se forme de l'hydrate de calcium et l'acétylène se dégage.



Synthèse. — M. Berthelot l'a réalisée en faisant jaillir l'arc électrique entre deux charbons placés dans une atmosphère d'hydrogène. Cette synthèse présente une importance capitale, car elle est le point de départ de toutes celles qui ont été réalisées en Chimie organique.

510. **Propriétés physiques.** — L'acétylène est un gaz incolore, d'une odeur pénétrante, qui se manifeste toutes les fois qu'un bec de Bunsen brûle en dedans (523). Sa densité est 0,92. Il a été liquéfié à 10° sous une pression de 63^{atm}. L'eau dissout environ son volume d'acétylène.

511. **Propriétés chimiques.** — Chauffé à une température voisine du rouge, l'acétylène se polymérise et se transforme en benzine $\text{C}^{\text{G}}\text{H}^{\text{G}} = 3\text{C}^{\text{L}}\text{H}^{\text{L}}$. Cette transformation se réalise facilement, en faisant passer un courant d'acétylène, obtenu au moyen du carbure de calcium ou de baryum, dans un long tube de verre chauffé à la température du rouge; à l'extrémité de ce tube on adapte un tube refroidi dans lequel la benzine se condense.

L'hydrogène naissant convertit l'acétylène en éthylène.

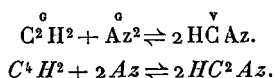
L'acétylène, de même que l'éthylène, est un hydrocarbure non saturé : il se combine directement au chlore et au brome pour former, avec le dernier par exemple, d'abord un dibromure $\text{C}^{\text{L}}\text{H}^{\text{L}}\text{Br}^{\text{L}}$, puis un tétrabromure $\text{C}^{\text{L}}\text{H}^{\text{L}}\text{Br}^{\text{L}}$ (éthane tétrabromé). La combinaison du chlore et de l'acétylène se fait d'une manière très violente, mais on peut la réaliser sans danger, en laissant tomber des fragments de carbure de calcium dans de l'eau saturée de chlore

(1) On obtient ce carbure en chauffant au four électrique un mélange de chaux et de charbon.

à basse température; l'acétylène qui se dégage prend feu au contact du chlore.

L'acétylène brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse, en donnant de l'eau et de l'anhydride carbonique. Il forme, avec l'oxygène, un mélange détonant.

Sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, il se combine à l'azote pour former de l'acide cyanhydrique.



C'est une réaction incomplète, limitée par la réaction inverse.

Enfin, les réactifs oxydants, comme le permanganate de potassium, transforment l'acétylène en acide oxalique $C^2O^4H^2$.

512. Caractères de l'acétylène. — Le caractère le plus net de l'acétylène est son absorption par le chlorure cuivreux ammoniacal, avec formation du précipité rouge d'acétylure cuivreux. Il est également absorbé par le brome à la température ordinaire.

GAZ DE L'ÉCLAIRAGE.

Historique. — On sait depuis longtemps que tous les corps d'origine végétale, calcinés en vases clos, donnent naissance à des produits gazeux complexes, susceptibles de brûler avec une flamme plus ou moins éclairante. En 1786, un ingénieur français, Philippe Lebon, eut l'idée d'utiliser ces gaz pour l'éclairage; mais l'appareil qu'il avait imaginé n'eut pas grand succès, sans doute parce que les gaz y étaient produits par la distillation du bois et que ceux-ci n'ont qu'un faible pouvoir éclairant.

Murdoch reprit ces essais en Angleterre; il remplaça le bois par la houille et, en 1798, il put éclairer au gaz la célèbre usine de Watt, à Soho.

En 1812, de nouveaux essais furent tentés en France, à l'hôpital Saint-Louis, et, en 1820, on commença à éclairer Paris au moyen du gaz de la houille. Aujourd'hui, la consommation annuelle du gaz de la houille dépasse, à Paris, 200 millions de mètres cubes.

513. Préparation. — La fabrication du gaz de l'éclairage comprend les quatre opérations suivantes :

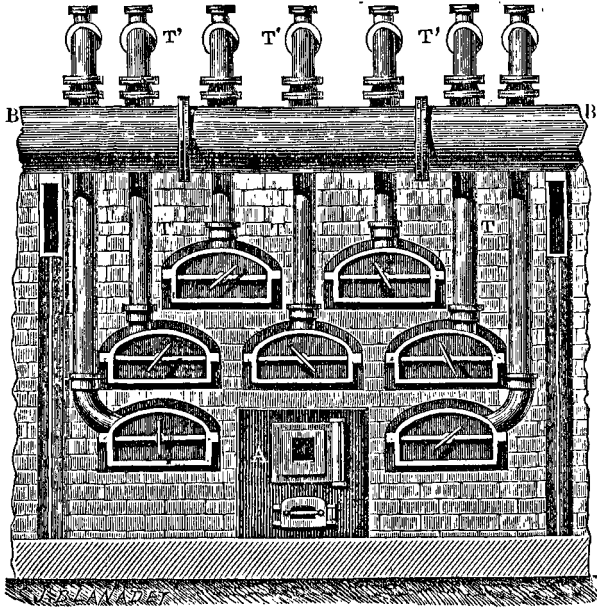
- 1° La distillation de la houille;
- 2° La condensation des produits liquides entraînés par le gaz;
- 3° Le lavage du gaz;
- 4° L'épuration du gaz.

Le gaz est ensuite dirigé dans les gazomètres, qui servent à l'emmagasiner.

514. *Distillation de la houille.* — La distillation de la houille s'effectue dans des cornues en terre réfractaire, ayant la forme de cylindres à section demi-elliptique; l'une des extrémités est fermée, l'autre est ouverte et vient s'engager dans une armature en fonte que l'on peut fermer au moyen d'une plaque de même substance; celle-ci est maintenue à l'aide d'une vis de pression, avec intermédiaire d'un lut argileux.

Ces cornues sont chauffées (*fig. 81*) au nombre de cinq à neuf par

Fig. 81.



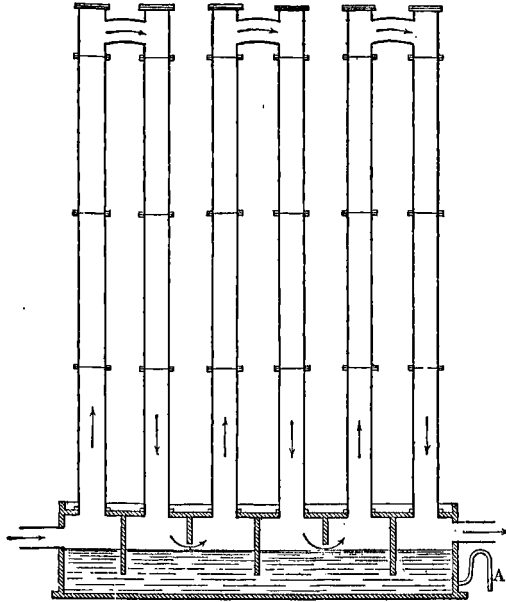
un même foyer A alimenté au coke, ou mieux, par un four à gaz du système Siemens. Elles doivent être portées à la température de 900°. Chacune d'elles renferme 150^{kg} de houille et fournit, en quatre heures, de 35^{m^c} à 40^{m^c} de gaz.

515. *Condensation des produits liquides.* — De la partie antérieure de chaque cornue part un tube TT', qui vient déboucher dans un long tuyau horizontal ou *barillet* BB' à moitié plein d'eau. Chaque tube plonge de 2^{cm} environ dans l'eau du barillet, de sorte que toutes les cornues se trouvent isolées les unes des autres par une fermeture hydraulique et que, si l'une d'elles vient à se rompre, l'inflammation ne peut se communiquer à la conduite principale. Ce

barillet constitue le premier condensateur : c'est là que se déposent les produits les moins volatils et, en particulier, les goudrons; il est muni d'un trop-plein qui y maintient constant le niveau du liquide.

Au sortir du barillet, le gaz se rend dans un second condensateur qui porte le nom de *réfrigérant* ou de *jeu d'orgue* (*fig. 82*). Il se

Fig. 82.



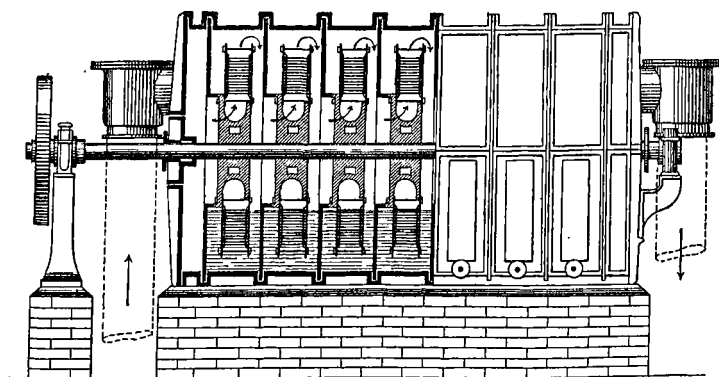
compose d'une série de tubes verticaux de 10^m à 15^m de hauteur, fixés à la partie supérieure d'une caisse de fonte remplie d'eau. Le gaz se trouve refroidi par une longue circulation dans ces tuyaux en contact avec l'air ambiant, et il se condense, dans la caisse inférieure, de l'eau ammoniacale et des goudrons. Ces liquides s'écoulent par A dans des récipients où ils se séparent en deux couches : les goudrons qui sont traités dans des usines spéciales pour l'extraction de la benzine, de la naphthaline, du phénol, etc., et l'eau ammoniacale qui est envoyée au *laveur*, pour y être enrichie.

Le gaz qui sort du réfrigérant retient encore de petites quantités de goudron entraîné à l'état de gouttelettes très fines. On l'en débarrasse en lui faisant traverser le condenseur à chocs de Pelouze et Audouin. Cet appareil consiste en une cloche pouvant monter ou descendre dans une caisse annulaire remplie d'eau; la cloche est composée de plusieurs plaques très rapprochées et percées de trous qui ne sont

pas vis-à-vis les uns des autres. Par son passage à travers ces plaques, le gaz éprouve une série de chocs et de frottements qui crèvent les vésicules qu'il contient et leur fait prendre l'état liquide.

516. *Lavage du gaz.* — Le laveur est destiné à retenir le reste de l'ammoniac qui se trouve dans le gaz en même temps qu'une partie des acides sulfhydrique, carbonique, cyanhydrique et de la vapeur de sulfure de carbone. Le laveur le plus employé est le laveur Kirkham (*fig. 83*). Il consiste essentiellement en une capacité cylin-

Fig. 83.



drique horizontale divisée en compartiments, traversée par un équipage mobile ayant le même axe qu'elle et animé d'un mouvement de rotation fort lent. A chaque compartiment de la caisse correspond, calé sur l'axe mobile, un système de plaques en bois minces et perforées, qui plongent alternativement dans le gaz et dans l'eau ammoniacale provenant du réfrigérant. Le gaz est obligé de les traverser pour sortir de l'appareil; le liquide le parcourt dans le sens opposé. Dans ces conditions, l'ammoniac contenu dans le gaz est complètement condensé et transformé en carbonate, sulfure, sulfocarbonate, etc. Ce liquide est ensuite utilisé pour la préparation des sels ammoniacaux.

Le passage du gaz à travers le barillet, le réfrigérant et le laveur produit dans les cornues une augmentation de pression qui pourrait occasionner des fuites et qui, en tout cas, favorise la destruction des hydrocarbures avec formation de charbon de cornue (486). Il est indispensable de détruire cette pression par des moyens mécaniques. C'est dans ce but que l'on place, après le laveur, un *exhausteur*,

c'est-à-dire un appareil qui aspire le gaz des cornues et le refoule, à travers l'épurateur, jusque dans le gazomètre.

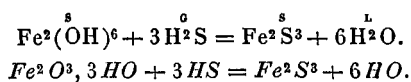
517. *Épuration du gaz.* — Dans le laveur, les combinaisons sulfurées (acide sulfhydrique, sulfure de carbone, etc.) n'ont pu être complètement éliminées, parce qu'un excès d'anhydride carbonique déplace partiellement ces corps de leurs combinaisons ammoniacales. Il est important d'éliminer ces composés, qui non seulement diminuent le pouvoir éclairant du gaz, mais encore possèdent une odeur désagréable et fournissent, par leur combustion, un produit nuisible, l'anhydride sulfureux. On débarrasse le gaz de ces composés par une *épuration chimique*. Cette épuration est aujourd'hui basée sur l'emploi d'un mélange de chaux, de sulfate de calcium et d'oxyde ferrique hydraté, mélange connu sous le nom de *masse de Laming* et obtenu par la réaction, au contact de l'air, d'un lait de chaux sur le sulfate ferreux.

Cette masse, rendue spongieuse par son mélange avec un volume égal de sciure de bois, est étendue sur des treillages de bois placés dans une série de caisses en tôle, que le gaz traverse successivement.

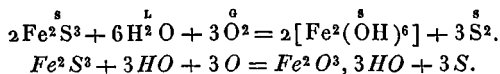
La chaux absorbe les composés acides et décompose les combinaisons volatiles du cyanogène; elle se transforme ainsi en carbonate, cyanure et sulfocyanate de calcium.

Le sulfate de calcium réagit sur le carbonate d'ammonium qui aurait pu être entraîné et donne du sulfate d'ammonium.

Enfin l'oxyde ferrique hydraté est réduit par l'acide sulfhydrique.



Lorsque la majeure partie de l'oxyde de fer est transformée en sulfure, on régénère l'oxyde en humectant la masse avec de l'eau et en l'exposant à l'air.



La même masse peut ainsi être employée une quinzaine de fois; quand elle renferme de 40 à 50 pour 100 de soufre, on la remplace par un mélange neuf. La masse que l'on obtient pour résidu est d'abord utilisée pour l'extraction des principaux composés du cyanogène, puis elle est ensuite grillée pour en extraire, à l'état d'anhydride sulfureux, le soufre qu'elle renferme.

518. *Gazomètres.* — L'épuration terminée, le gaz passe dans un compteur et se rend ensuite aux gazomètres. Ce sont de grandes cloches en tôle boulonnée, d'une capacité de 75 000^{mc} à 100 000^{mc}, qui flottent sur un bassin plein d'eau; ces cloches sont équilibrées par des contrepoids et glissent entre des tiges en fonte verticales. Deux tuyaux débouchent sous chaque cloche au-dessus de la surface de l'eau : l'un amène le gaz, l'autre le conduit sur le lieu de consommation.

519. *Composition du gaz d'éclairage.* — Le gaz d'éclairage n'est pas un composé défini; c'est un mélange de plusieurs gaz dans des proportions variables avec la nature de la houille employée et la température à laquelle la distillation a été effectuée. Pour donner une idée approximative de sa composition, nous donnons ici l'analyse en volumes d'un gaz d'éclairage de bonne qualité :

Hydrogène.....	47
Formène.....	36
Hydrocarbures divers (¹).....	4
Oxyde de carbone.....	8
Anhydride carbonique.....	1
Azote.....	4
	100

FLAMME. — COMBUSTION DES MÉLANGES GAZEUX.

520. *Flamme.* — Quand deux gaz se combinent en dégageant assez de chaleur pour être portés à l'incandescence, on dit qu'il se produit une *flamme*.

La flamme peut s'observer dans deux circonstances :

1° Les deux gaz dont la combinaison produit la flamme étant préalablement mélangés, on détermine cette combinaison en un point (au moyen d'une élévation de température, par exemple) et la flamme se propage avec une vitesse plus ou moins grande dans tout le mélange gazeux.

2° L'un des corps est amené constamment en un point d'un espace que remplit l'autre gaz, et la combinaison se produit toujours en ce point (combustion des corps gras au contact de l'oxygène de l'air dans les bougies et dans les lampes; combustion du gaz d'éclairage dans les becs).

(¹) Ces hydrocarbures sont principalement formés d'éthylène, d'acétylène, de benzène et de naphthaline; ce sont eux qui communiquent au gaz son pouvoir éclairant.

521. Combustion des mélanges gazeux. — Étant donné un mélange de deux gaz, susceptibles de se combiner en dégageant assez de chaleur pour produire une flamme, nous avons à considérer successivement la vitesse de propagation de la flamme et l'élévation de température que peut produire la combinaison.

522. Vitesse de propagation de la flamme. — La vitesse de propagation est très variable avec la nature et la proportion des éléments gazeux ⁽¹⁾; elle dépend aussi de l'état d'agitation des gaz, et, enfin, pour un même mélange gazeux, peut atteindre des valeurs très différentes, suivant le mode d'inflammation.

Nous nous bornerons ici à l'étude d'un des cas les plus simples, celui d'un mélange gazeux combustible s'écoulant par un tube étroit.

Quand on enflamme le mélange à l'extrémité du tube, trois cas différents peuvent se présenter :

1° Si la vitesse d'écoulement du mélange gazeux est notablement supérieure à la vitesse de propagation de la flamme, celle-ci ne pourra subsister et s'éteindra.

2° Si la vitesse d'écoulement du mélange gazeux est inférieure à la vitesse de propagation de la flamme, celle-ci rentrera dans le tube. Si ce tube est suffisamment étroit, l'action refroidissante des parois

⁽¹⁾ La vitesse de propagation de la flamme devient nulle quand la proportion de l'un des gaz dépasse une certaine limite; le mélange cesse alors d'être combustible. Cette limite de combustibilité peut être déterminée avec une grande précision : on a basé sur sa mesure des méthodes très rapides de dosage du grisou dans l'air des mines (Shaw, Le Chatelier).

Dans les analyses eudiométriques, il importe de tenir compte de cette limite, et, par suite, de ne pas employer un trop grand excès de l'un des gaz, sans quoi la combustion ne pourrait pas se produire. Par exemple, le gaz tonnant (197) cesse d'être combustible lorsqu'on ajoute à 1^{vol} de ce mélange plus de 4^{vol} d'hydrogène ou de 11^{vol} d'oxygène. De même pour le mélange de formène et d'air, la vitesse de propagation, sensiblement nulle pour un mélange renfermant 6 pour 100 de formène, atteint son maximum (0^m, 60 par seconde) pour le mélange à 12,2 pour 100 de formène, et redevient nulle pour un mélange à 18 pour 100.

Il faut toutefois remarquer que, si l'emploi d'une flamme ou d'une étincelle électrique ne permet pas d'enflammer les mélanges dont nous venons de parler, on peut cependant déterminer la combinaison de ces mélanges gazeux au moyen de la mousse ou même d'un fil de platine.

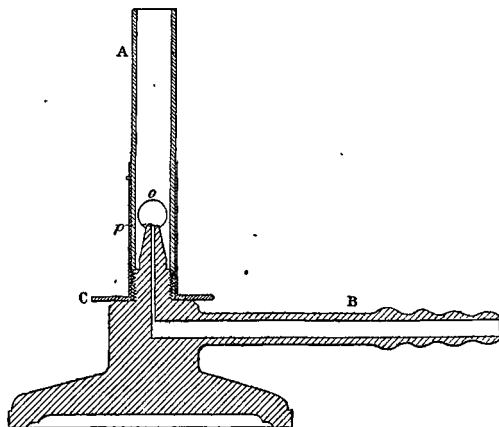
Un fil de platine porté au rouge et plongé dans un mélange d'oxygène avec un gaz combustible, que la chaleur ne peut enflammer, se maintient incandescent par suite de la combinaison qui s'effectue au contact du métal. On peut faire l'expérience avec un mélange d'air et de vapeur d'éther, ou bien d'air et de gaz d'éclairage; elle porte le nom d'expérience de la *lampe sans flamme*.

suffira à déterminer l'extinction de la flamme, à une distance d'autant plus faible de l'orifice du tube que le diamètre sera plus faible. C'est ainsi qu'une toile métallique, agissant comme un système de tubes très courts mais très étroits, suffit à empêcher la propagation de la flamme dans un mélange gazeux.

3° Enfin, si la vitesse de propagation est à peu près égale à la vitesse d'écoulement du mélange gazeux, la flamme se maintiendra d'une façon permanente, à l'extrémité du tube.

523. BEC BUNSEN. — Les deux derniers cas cités peuvent s'observer très nettement dans un appareil employé pour le chauffage au moyen du gaz d'éclairage, le bec Bunsen. Dans cet appareil (*fig.* 84) le gaz

Fig. 84.



arrive à la partie inférieure d'un manchon métallique A par un tube étroit Bp. A la hauteur de l'orifice p, se trouvent dans le manchon métallique deux ouvertures o, qu'une coulisse C permet de fermer partiellement ou totalement et qui donnent accès à l'air atmosphérique.

Supposons d'abord les ouvertures fermées : le gaz brûle à l'extrémité du manchon métallique au contact de l'air. Si nous tournons maintenant la coulisse C pour permettre à l'air de pénétrer par l'ouverture o, il arrive à l'extrémité du manchon un mélange d'air et de gaz, dans lequel la vitesse de propagation de la flamme est d'autant plus grande que la proportion d'air est plus considérable (jusqu'à une certaine limite, bien entendu). Si cette vitesse de propagation devient supérieure à la vitesse d'écoulement du mélange gazeux, qui

reste sensiblement constante, la flamme pénètre dans l'intérieur du manchon métallique et le gaz brûle en p : on dit que le bec brûle *en dedans*. Mais, si l'on recouvre l'extrémité du manchon d'une toile métallique, on peut envoyer des mélanges combustibles avec une vitesse très faible, sans que la flamme traverse les ouvertures de la toile métallique.

L'un des mélanges gazeux pour lesquels la vitesse de propagation de la flamme est le plus considérable est le mélange d'oxygène et d'hydrogène; aussi a-t-on trouvé de grandes difficultés dans l'emploi de ce mélange, qui est cependant susceptible de nombreuses applications à cause de la température élevée qu'il produit. On a eu recours à l'introduction de toiles métalliques dans l'intérieur du tube à combustion; mais cela ne suffit jamais à arrêter la flamme, dans le cas du mélange oxhydrique, et, pour éviter tout accident, on a dû s'arrêter à un appareil dans lequel le mélange se fait très près de l'extrémité du tube : c'est le chalumeau oxhydrique (99).

524. LAMPE DE SURETÉ. — Les faits que nous venons d'exposer ont été utilisés dans la construction des lampes de sûreté employées dans les mines. Pour éviter l'inflammation du grisou par le contact de la flamme des lampes, Davy eut l'idée de les entourer d'une toile métallique. Lorsque le grisou se dégage dans la mine, le mélange combustible prend feu à l'intérieur de la lampe, mais la flamme ne peut traverser la toile métallique et se communiquer, par suite, à l'extérieur.

La lampe de Davy ne présente cependant pas une très grande sécurité; il est plusieurs circonstances dans lesquelles elle peut déterminer l'inflammation du mélange gazeux combustible au sein duquel elle est plongée.

Supposons la lampe placée dans une masse gazeuse en mouvement, comme cela arrive très fréquemment dans les galeries de mines. La vitesse de translation du mélange gazeux s'ajoute à la vitesse de propagation de la flamme qui tend à sortir de la lampe, et il peut se faire que la somme des vitesses de translation du gaz et de propagation de la flamme soit assez grande pour que la combustion ne s'arrête pas à la toile métallique. La sécurité présentée par une toile métallique est donc considérablement diminuée par le fait du mouvement de la masse gazeuse.

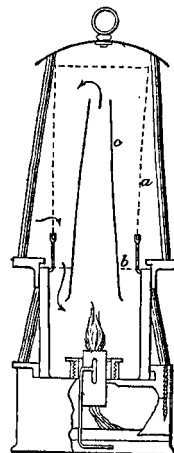
L'inflammation peut aussi se transmettre par un autre mécanisme. Si le mélange gazeux possède une vitesse de translation sensiblement

égale à la vitesse de propagation de la flamme, le gaz brûle d'une façon continue à l'intérieur de la lampe, au contact de la toile métallique; celle-ci s'échauffe graduellement jusqu'au rouge et devient alors susceptible d'être traversée facilement par la flamme.

La lampe de Davy est abandonnée presque partout, sauf dans quelques mines d'Angleterre. Dans les lampes utilisées actuellement, on s'est préoccupé d'éviter les causes d'inflammation que nous venons d'indiquer et d'augmenter le pouvoir éclairant. Nous décrirons ici l'une des plus répandues, la lampe *Mueseler*.

La flamme de la lampe (*fig. 85*) est entourée d'un manchon de verre, ce qui augmente beaucoup le pouvoir éclairant. L'air, pour pénétrer dans la lampe, est obligé de traverser deux toiles métalliques, l'une formant capuchon *a*, l'autre horizontale *b*. Les produits de la combustion s'échappent par une cheminée métallique *c*. Le chemin contourné que suit l'air à l'intérieur de la lampe empêche la formation de courants permanents. De plus, les dimensions de la cheminée sont déterminées de façon à produire un reflux partiel des produits de la combustion; ces produits se mélangent alors constamment au gaz qui pénètre dans la lampe et en diminuent la combustibilité.

Fig. 85.



525. *Température des flammes.* — Quand on connaît la quantité de chaleur dégagée par la combinaison de deux gaz et les chaleurs spécifiques des produits de la combustion, il est facile de calculer la température maxima que peut produire une flamme, c'est-à-dire la température que l'on obtiendrait si la chaleur dégagée était uniquement employée à échauffer les produits de la combustion. On trouve ainsi que la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène doit porter l'eau formée à 6800°. Or, la température obtenue dans le chalumeau oxyhydrique ne paraît pas dépasser 2000° environ. La différence entre la température calculée et la température observée est trop considérable pour pouvoir être attribuée à l'influence refroidissante des corps voisins de la flamme. Deville a montré que cet écart était dû à la dissociation des produits de la combustion.

On obtiendrait en effet, en un point, la température de 6800°, si les gaz amenés en ce point s'y combinaient totalement et instan-

tanément; mais cela n'est pas possible, car, au-dessus de 1300° , la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène est limitée par l'action inverse, la dissociation de l'eau. Voici alors ce qui se passe : l'oxygène et l'hydrogène mis en contact à l'extrémité du chalumeau se combinent partiellement et produisent une certaine élévation de température; puis, à mesure que le système en équilibre, hydrogène, oxygène, vapeur d'eau, tend à se refroidir en se déplaçant, une nouvelle portion des deux gaz se combine. La combinaison se produit donc, non en un point, mais graduellement sur toute la longueur de la flamme, et, en chaque point, la température ne peut dépasser une certaine limite, déterminée par la dissociation des produits de la combustion.

Le même phénomène se produit avec le mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, donnant naissance, par sa combustion, à de l'anhydride carbonique susceptible de se dissocier. Ce mélange a été étudié expérimentalement par Sainte-Claire Deville et Debray, qui ont mesuré en chaque point de la flamme la température et la proportion des gaz combinés. Voici comment ils procédaient : le mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène s'écoulait sous une pression de $1^{\text{mm}},4$ de mercure à travers un tube de 5^{mm} de section. Dans ces conditions, on obtenait à l'extrémité du tube une flamme d'environ 7^{cm} de longueur. La température en différents points de la flamme était évaluée, approximativement, par l'introduction de petits morceaux de métal (or, argent, platine); on déterminait ainsi quel point correspondait à la fusion de l'or, quel point à la fusion de l'argent, etc.

Pour obtenir la proportion des éléments combinés en un point, on plaçait, dans la flamme, un tube métallique traversé par un rapide courant d'eau froide et percé d'un trou très petit. Les gaz étaient aspirés par ce petit trou, se trouvaient refroidis brusquement au sein de la masse d'eau et pouvaient alors être recueillis sous une éprouvette, puis soumis à l'analyse.

Ce mode d'expérimentation a permis de constater que la combinaison des deux gaz n'est complète qu'à l'extrémité de la flamme et que, aux différents points, la proportion d'anhydride carbonique est d'autant plus faible que la température est plus élevée.

526. Combustion en un point d'une atmosphère comburante.

— Les combustions de cette catégorie (bougies, lampes, becs de gaz) sont employées exclusivement dans les appareils servant à l'éclairage. Ces appareils sont trop connus pour qu'il soit nécessaire de les

décrire en détail. Nous considérerons seulement les flammes ainsi produites au point de vue de leur pouvoir éclairant.

Le pouvoir éclairant d'une flamme, c'est-à-dire la quantité de lumière qu'elle émet, dépend de la nature des gaz qui se combinent, de la température résultant de la combinaison et des produits de la combustion.

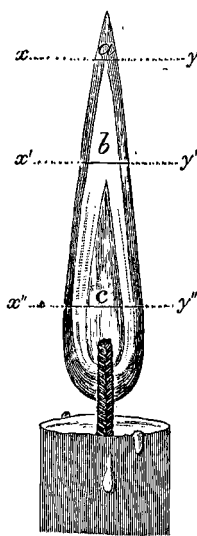
Pour un mélange donné l'éclat de la flamme varie avec la température. On a constaté en effet que la flamme produite par la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène donne une température d'autant plus élevée que la combustion se fait sous une pression plus forte (1). Or, cette flamme, qui ne présente aucun éclat à la pression atmosphérique, émet au contraire une quantité de lumière assez considérable sous une pression de quelques atmosphères.

Pratiquement, on ne peut recourir à ce moyen pour augmenter le pouvoir éclairant d'une flamme, et l'on emploie, pour l'éclairage, des flammes donnant naissance à des produits de combustion solides, qui sont portés à l'incandescence; on obtient, en effet, beaucoup de lumière, en chauffant un corps solide au moyen d'une flamme. C'est ainsi que la flamme oxhydrique, projetée sur un bâton de chaux, produit une lumière éblouissante (lumière de Drummond).

La plupart des flammes utilisées pour l'éclairage sont dues à la combustion, dans l'air, de substances contenant du carbone. Le but que l'on doit poursuivre est d'obtenir une région de la flamme où, la combustion étant incomplète, il existe des particules de charbon portées à l'incandescence.

Examinons, par exemple, ce qui se passe dans la combustion d'une bougie; la matière grasse fondue monte par capillarité dans la mèche, se vaporise, puis se combine à l'oxygène de l'air. Dans la partie centrale de la flamme, où l'oxygène a difficilement accès, se trouve une zone sombre *c* (*fig. 86*), formée presque exclusivement par les vapeurs carbonées. Vient en-

Fig. 86.



(1) Ce résultat est d'accord avec ce que nous avons dit plus haut sur la dissociation dans les flammes. La combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, qui a lieu avec diminution de volume, est facilitée par une augmentation de pression (55).

suite une seconde zone *b* où se produit la combustion incomplète, une partie du carbone se trouvant portée à l'incandescence et émettant de la lumière. Enfin, dans la partie extérieure, l'oxygène se trouve en excès, la combustion s'achève, et l'on a une troisième zone *a* peu éclairante, mais où la température est très élevée. Si l'on coupe la flamme par un corps froid, une feuille de papier blanc par exemple, on observe que, en $x''y''$, le papier se recouvre d'un dépôt de charbon de forme annulaire; en $x'y'$, il se recouvre d'une tache pleine; enfin en xy , le papier roussit rapidement, mais ne se recouvre plus de charbon.

Ces trois zones se retrouvent, avec des dimensions différentes, dans tous les appareils d'éclairage. Les diverses formes que l'on donne à ces appareils ont pour but de régler l'arrivée de l'air, de façon à obtenir une zone éclairante dont les dimensions soient aussi grandes que possible.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE.

Le carbone forme avec l'oxygène deux combinaisons :

L'oxyde de carbone.....	CO	CO.
L'anhydride carbonique.....	CO ²	CO ² .

Elles peuvent être obtenues toutes deux par l'union directe des éléments.

OXYDE DE CARBONE.

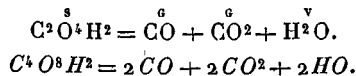
$$CO = 22^{\text{lit}}, 32.$$

$$CO = 11^{\text{lit}}, 16.$$

Historique. — L'oxyde de carbone a été découvert par Priestley.

§27. Préparation. — Ce gaz peut être préparé par plusieurs procédés.

Par l'acide oxalique. — L'acide oxalique, soumis à l'action de la chaleur, se décompose en donnant des volumes égaux d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau.



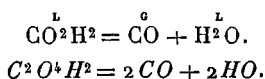
Cette décomposition est assez difficile à conduire, parce que l'acide oxalique se volatilise à une température inférieure à celle du dédou-

blement. On régularise l'opération en mélangeant l'acide oxalique avec de l'acide sulfurique concentré qui s'empare de l'eau. La réaction s'effectue dans un ballon que l'on chauffe jusqu'à dissolution totale de l'acide oxalique; à ce moment, la décomposition devient rapide et l'on doit modérer le feu.

Pour séparer l'oxyde de carbone de l'anhydride carbonique, on peut suivre deux procédés. On fait passer le courant gazeux dans des flacons de Woolf contenant une solution de potasse qui retient l'anhydride carbonique; ce procédé est celui que l'on emploie le plus souvent, mais, si le courant gazeux est un peu rapide, l'anhydride carbonique n'est pas totalement éliminé.

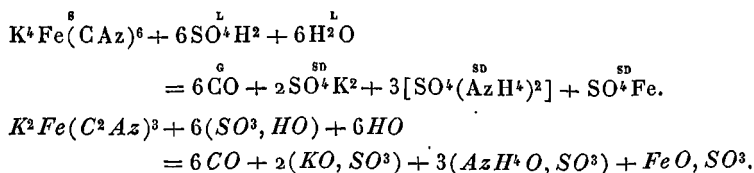
Pour avoir de l'oxyde de carbone pur, il est préférable de diriger le mélange dans une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux, qui absorbe ce gaz et n'a pas d'action sur l'anhydride carbonique. On extrait ensuite l'oxyde de carbone en chauffant légèrement : la combinaison du chlorure cuivreux et de l'oxyde de carbone se dissocie et le gaz se dégage; on le fait passer dans un flacon contenant de la potasse qui retient l'acide chlorhydrique entraîné, et on le dessèche sur l'acide sulfurique.

528. *Par l'acide formique.* — L'acide formique; chauffé avec de l'acide sulfurique, donne immédiatement de l'oxyde de carbone pur.



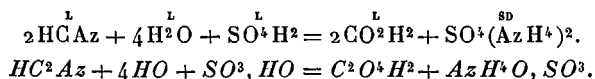
Ce procédé est peu employé parce que l'acide formique est d'un prix relativement élevé.

529. *Par le ferrocyanure de potassium.* — On obtient rapidement de l'oxyde de carbone assez pur en chauffant du ferrocyanure de potassium pulvérisé avec un excès d'acide sulfurique concentré (559); le résidu de l'opération est formé par un mélange de sulfate de potassium, de sulfate d'ammonium et de sulfate ferreux.



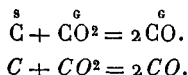
Il est facile de se rendre compte de la formation de l'oxyde de

carbone dans ces conditions. L'acide sulfurique agit d'abord sur le cyanure, comme il le ferait sur un chlorure, en mettant en liberté l'acide cyanhydrique; puis celui-ci, en tant que *nitrile* (555), fixe les éléments de l'eau sous l'influence de l'acide concentré et se transforme en acide formique et ammoniaque.



Quant à l'acide formique, l'acide sulfurique le dédouble comme nous l'avons précédemment indiqué.

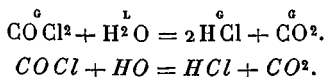
530. Procédé industriel. — L'oxyde de carbone, qui intervient comme réducteur dans la métallurgie d'un grand nombre de métaux, et que l'on utilise dans les fours à gaz, est obtenu, mélangé d'azote, en faisant passer un courant d'air sur une longue colonne de coke portée au rouge. Il se produit d'abord de l'anhydride carbonique qui est ensuite réduit par le charbon en excès.



531. Propriétés physiques. — L'oxyde de carbone est un gaz incolore, sans odeur ni saveur. Sa densité est 0,967; un litre de ce gaz pèse 1^{gr}, 250 à 0° et 76^{cm}. Il a été liquéfié pour la première fois par M. Cailletet; son point critique est à — 141°; il bout à — 190° sous la pression atmosphérique et se solidifie à — 207° sous une pression de 10^{cm}. Ce gaz est à peine soluble dans l'eau.

532. Propriétés chimiques. — L'oxyde de carbone résiste à une température élevée sans se décomposer; cependant, au rouge vif, il se dissocie en carbone et anhydride carbonique (47).

Le chlore se combine directement à l'oxyde de carbone sous l'influence de la lumière solaire, pour donner du chlorure de carbonyle COCl^2 (122), corps gazeux que l'eau décompose en acides chlorhydrique et carbonique.



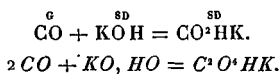
L'oxyde de carbone est combustible; il brûle à l'air avec une flamme bleue et se transforme en anhydride carbonique. Un mélange

de 2^{vol} d'oxyde de carbone et de 1^{vol} d'oxygène détone à 650°, mais déjà à 480° la combinaison se produit lentement.

L'oxyde de carbone se combine de même à la vapeur de soufre en formant du sulfure de carbonyle COS.

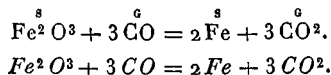
Ce gaz a la propriété curieuse de se combiner avec certains métaux, tels que le nickel et le fer, pour donner des composés très volatils. Pour obtenir la combinaison du nickel, on place dans un tube de l'oxyde de nickel et on le réduit vers 400° par un courant d'hydrogène; on laisse ensuite refroidir jusque vers 30°, et l'on remplace le courant d'hydrogène par un courant d'oxyde de carbone; il se forme ainsi un liquide combustible qui bout vers 43°, et dont la vapeur détone à 60° : c'est le *nickel-tétracarbonyle* Ni(CO)₄.

Une propriété très importante, au point de vue de la synthèse chimique, est celle que possède l'oxyde de carbone de se combiner à l'eau, ou plutôt aux alcalis, pour donner naissance à l'acide formique. Si l'on introduit un peu de potasse dans un ballon rempli d'oxyde de carbone, qu'on le scelle à la lampe, puis qu'on le chauffe à 100° pendant cinq ou six jours, on constate que l'oxyde de carbone a complètement disparu et que le liquide renferme du formiate de potassium en dissolution.



La propriété que possède l'oxyde de carbone de se combiner ainsi par voie d'addition à un grand nombre de corps l'a fait regarder comme un radical, auquel on a donné le nom de *carbonyle*.

L'oxyde de carbone possède des propriétés réductrices énergiques : il réduit à froid les sels d'or et l'azotate d'argent ammoniacal. Au rouge il réduit la plupart des oxydes métalliques, et c'est lui qui sert à extraire les métaux de leurs minerais oxydés : c'est ainsi, par exemple, que dans les hauts-fourneaux le charbon, en brûlant, donne de l'oxyde de carbone, lequel ramène l'oxyde de fer à l'état métallique.



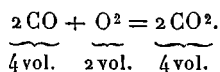
533. *Action physiologique.* — L'oxyde de carbone est un gaz éminemment délétère et d'autant plus dangereux que son manque d'odeur ne permet pas d'en reconnaître la présence. C'est à lui, et non à l'anhydride carbonique, qu'il faut attribuer les effets toxiques résultant de la respiration d'un air vicié par la combustion du charbon. Les expériences de Leblanc ont, en effet, montré qu'un chien périt instantanément dans une atmosphère renfermant 4 à 5 pour 100 d'oxyde de carbone, tandis qu'il peut vivre quelques moments dans un espace contenant 30 pour 100 d'anhydride carbonique. Un ou deux centièmes d'oxyde de carbone rendent l'air mortel. Il résulte de là que l'emploi

des fourneaux, poêles mobiles, etc., dont le tirage est insuffisant, constitue un danger permanent pour ceux qui les utilisent.

Les symptômes de l'intoxication sont les maux de tête et les vertiges; le meilleur moyen de combattre ses effets consiste à déterminer une ventilation rapide par l'ouverture des portes et des fenêtres et, au besoin, à faire respirer au malade de l'oxygène pur.

Claude Bernard a étudié le mode d'action de ce poison sur les animaux. Le sang contient des globules formés d'une matière rouge particulière, l'*hémoglobine*, qui donne naissance à des combinaisons facilement dissociables avec l'oxygène et l'anhydride carbonique. Dans la respiration, le sang veineux qui arrive aux poumons chargé d'anhydride carbonique y rencontre de l'air et échange l'anhydride carbonique contre de l'oxygène; ce sang oxygéné (sang artériel) est lancé par le cœur dans tout l'organisme, où il joue le rôle de corps comburant, puis il revient aux poumons chargé d'anhydride carbonique (sang veineux) et les mêmes échanges se reproduisent indéfiniment. Mais l'oxyde de carbone a aussi la propriété de s'unir à l'hémoglobine pour former un composé très stable; ce gaz chasse l'oxygène de sa combinaison et ne peut en être déplacé par lui, de sorte que le sang qui se trouve en présence d'oxyde de carbone perd son oxygène et devient impropre à toute fonction vitale.

534. Composition. — Berthollet l'a déterminée par la combustion eudiométrique d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène.



En introduisant dans l'eudiomètre 100^{cc} d'oxyde de carbone et 100^{cc} d'oxygène, on obtient, après le passage de l'étincelle, un résidu de 150^{cc} formé d'oxygène et d'anhydride carbonique. Pour avoir la composition de ce mélange, il suffit de l'agiter avec de la potasse et de mesurer le volume du résidu (544) : on trouve ainsi 50^{cc}. Il en résulte que l'oxyde de carbone exige la moitié de son volume d'oxygène pour se transformer en anhydride carbonique, et que celui-ci occupe le même volume que l'oxyde de carbone. Mais l'anhydride carbonique renferme son volume d'oxygène, par suite, l'oxyde de carbone contient la moitié de son volume d'oxygène; quant au volume de la vapeur de carbone, on ne peut pas le déterminer, puisque la densité de cette vapeur n'est pas connue.

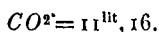
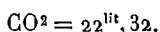
L'analyse en poids de l'oxyde de carbone a été effectuée par Stas. Ce savant a employé, dans ce but, une méthode tout à fait semblable à celle qu'avait suivie Dumas pour la synthèse de l'eau. Le gaz, bien desséché, était dirigé dans un tube de verre renfermant de l'oxyde de cuivre, qui, sous l'action de la chaleur, le transformait

en anhydride carbonique; celui-ci était recueilli dans des tubes à potasse. L'augmentation de poids de ces derniers donnait le poids d'anhydride carbonique formé et la diminution de poids de l'oxyde de cuivre fournissait celui de l'oxygène employé à la combustion. Stas trouva ainsi que le poids d'oxygène cédé par l'oxyde de cuivre était égal à la moitié de celui contenu dans l'anhydride carbonique. L'oxyde de carbone est donc formé par l'union de 12^{es} de carbone avec 16^{es} d'oxygène : sa formule est CO.

335. **Caractères de l'oxyde de carbone.** — L'oxyde de carbone ne trouble pas l'eau de chaux; il brûle avec une flamme bleue et forme ainsi de l'anhydride carbonique qui trouble alors l'eau de chaux. Ce gaz est absorbé par la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux; dans les liquides saturés, on peut obtenir le dépôt d'une combinaison solide $\text{Cu}^2\text{Cl}^2, \text{CO} + 2\text{H}^2\text{O}$. Enfin, M. Berthelot a indiqué un réactif très sensible de ce gaz : c'est une solution ammoniacale d'oxyde d'argent qui, à froid, se colore en brun et, à chaud, donne un précipité noir, en présence de traces d'oxyde de carbone.

336. **Usages.** — Nous avons déjà parlé du rôle important que joue l'oxyde de carbone en Métallurgie. Il a reçu, en outre, une application presque aussi importante, comme moyen de chauffage, dans les fours Siemens qui sont aujourd'hui employés dans un nombre considérable d'industries. Dans ces fours, au lieu d'utiliser directement la chaleur fournie par le combustible, on convertit celui-ci en un mélange d'oxyde de carbone et d'azote (action de l'air sur le charbon), et c'est ce gaz, mélangé de nouveau à l'air, qui est employé au chauffage. La température ainsi obtenue est plus régulière, et l'on réalise, par ce procédé, une économie de combustible.

ANHYDRIDE CARBONIQUE.



Poids moléculaire..... 44

Équivalent..... 22

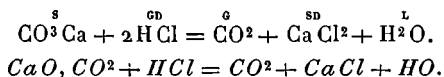
Historique. — L'anhydride carbonique, produit de la combustion des matières organiques, est connu depuis toute antiquité. Il a été distingué de l'air atmosphérique par van Helmont; Priestley étudia ses propriétés et Lavoisier en établit la nature par des expériences précises.

337. **État naturel.** — L'anhydride carbonique est abondamment répandu dans la Nature, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison.

Nous avons vu (332) que l'air contient environ 0,0003 de son volume d'anhydride carbonique libre, et que cette proportion reste sensiblement constante.

En combinaison avec les oxydes métalliques, l'anhydride carbonique forme les carbonates, dont les plus répandus sont : le carbonate de calcium sous ses différentes variétés (spath d'Islande, arragonite, marbre, craie, etc.), le carbonate double de magnésium et de calcium ou *dolomie*, le carbonate ferreux ou *sidérose*.

538. **Préparation.** — Dans les laboratoires on prépare l'anhydride carbonique en décomposant un carbonate par un acide quelconque. Le carbonate que l'on préfère est celui de calcium, sous forme de marbre; quant à l'acide, il faut en prendre un dont le sel de calcium soit soluble. Avec l'acide sulfurique, on obtiendrait du sulfate de calcium qui se déposerait sur les morceaux de marbre, et l'attaque cesserait au bout de peu de temps; on emploie généralement l'acide chlorhydrique.



La réaction s'effectue dans un flacon à deux tubulures ou dans un appareil à dégagement continu. On peut se débarrasser de l'acide chlorhydrique entraîné en faisant passer le gaz dans un flacon laveur renfermant une solution de carbonate acide de sodium; on le dessèche au moyen de l'acide sulfurique.

Le marbre est préférable à la craie, parce que cette dernière se laisse trop facilement pénétrer par les liquides et donne alors lieu à un dégagement tumultueux, difficile à régler.

539. *Procédés industriels.* — Dans l'industrie, on a recours, suivant les cas, à l'un des trois procédés suivants.

On fait brûler du charbon au contact d'un grand excès d'air et, si l'on a besoin d'anhydride carbonique pur, comme cela est nécessaire pour l'obtenir liquéfié, on envoie le mélange gazeux dans une solution de carbonate de sodium, puis l'on décompose ensuite par la chaleur le carbonate acide obtenu; le carbonate régénéré peut ainsi servir indéfiniment.

On peut encore décomposer par la chaleur le carbonate de calcium et, dans ce cas, on fait arriver au fond des fours un courant de vapeur d'eau qui facilite la décomposition du carbonate, en entraînant l'anhydride carbonique et empêchant, par suite, l'équilibre de s'établir entre ce gaz et la chaux.

Enfin, l'anhydride carbonique, destiné à la fabrication des boissons gazeuses artificielles, est souvent préparé⁽¹⁾ en décomposant la craie par l'acide sulfurique. Il est important de ne pas employer un

(1) On utilise fréquemment, pour préparer ces boissons gazeuses, l'anhydride carbonique liquide, que l'on trouve aujourd'hui dans le commerce à un prix relativement peu élevé.

acide volatil, comme l'acide chlorhydrique, qui viendrait se dissoudre dans le liquide que l'on charge d'anhydride carbonique; on empêche alors le dépôt de sulfate de calcium en opérant dans des appareils munis d'agitateurs mécaniques.

540. Propriétés physiques. — L'anhydride carbonique est un gaz incolore, d'une odeur piquante et d'une saveur aigrelette. Sa densité à 0° et à la pression de 76^{cm} est 1,529; un litre de ce gaz pèse 1^{er},977, dans les mêmes conditions. La grande densité de l'anhydride carbonique peut être mise en évidence par diverses expériences, par exemple, en transvasant le gaz, à la manière d'un liquide, d'une éprouvette dans une autre primitivement pleine d'air.

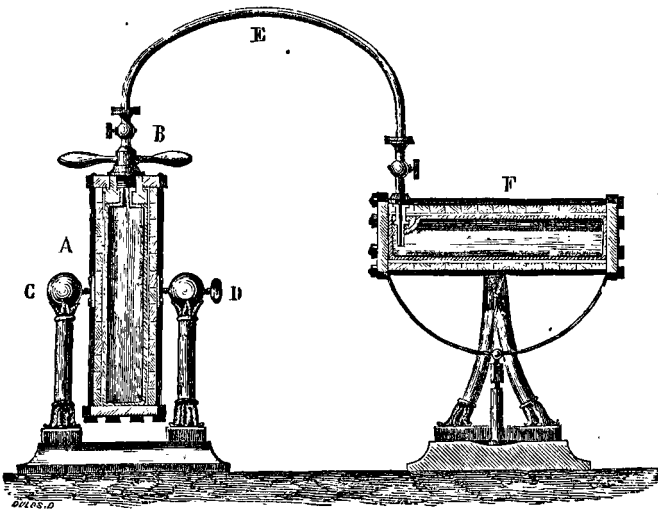
L'anhydride carbonique a été liquéfié pour la première fois par Faraday en introduisant dans le tube en V du carbonate d'ammonium et de l'acide sulfurique. A 0°, la liquéfaction exige une pression de 35 atmosphères, à 17° il en faut 54. Son point critique est à 31°. La température à laquelle il se solidifie n'a pas été parfaitement déterminée; elle est voisine de — 65°. Sous la pression atmosphérique, l'acide solide passe directement à l'état gazeux, sans prendre l'état liquide.

De tous les gaz, c'est l'anhydride carbonique qui a été le plus souvent liquéfié en grandes quantités. En 1834, Thilorier avait imaginé un appareil qui permettait d'obtenir facilement ce liquide. Il se composait (*fig. 87*) d'un cylindre A, à parois très épaisses, dont la partie supérieure était fermée au moyen d'un bouchon à vis; celui-ci portait un tube E qui permettait de relier le cylindre A à un autre F servant de récipient au gaz liquéfié. Dans le cylindre A, on plaçait du carbonate acide de sodium et un cylindre de laiton plein d'acide sulfurique; le robinet B étant fermé, on faisait tourner l'appareil autour de l'axe CD pour amener l'acide au contact du carbonate. Le gaz liquéfié se trouvait alors mélangé aux produits de la réaction; pour l'isoler, on le distillait en faisant communiquer les cylindres A et F; la différence de température qui existait entre ces deux récipients suffisait à faire passer le liquide dans le récipient F. Cet appareil était assez dangereux, et les accidents qu'il a causés en ont fait interdire l'emploi.

Aujourd'hui, on trouve dans le commerce de l'anhydride carbonique liquide; on le vend dans des récipients cylindriques en acier, qui peuvent en contenir de 7^{kg} à 8^{kg}. Le gaz, préparé par la combustion du charbon et purifié comme nous l'avons dit, y est liquéfié au

moyen de pompes de compression. Pour extraire le liquide de ces récipients, on les incline de manière que le liquide recouvre l'orifice intérieur du robinet, puis on ouvre celui-ci. Le liquide qui s'échappe se vaporise partiellement, et il en résulte un abaissement de température suffisant pour solidifier le reste du liquide sous forme d'un corps blanc ressemblant à la neige. On recueille cette neige d'anhydride carbonique, soit dans un récipient en ébonite, soit, plus simplement, dans une serviette sèche.

Fig. 87.



Cette neige, posée sur la main, n'y produit qu'une faible sensation de froid parce qu'elle ne touche pas la peau; mais, si l'on établit le contact en la comprimant entre les doigts ou en versant dessus un liquide tel que l'éther, on éprouve une sensation des plus douloureuses. Ce mélange d'anhydride carbonique solide et d'éther permet d'obtenir une température de -80° .

L'anhydride carbonique est légèrement soluble dans l'eau : à 15° , l'eau en dissout son volume; cette solubilité croît avec la pression, et c'est sur cette propriété que repose la fabrication de l'eau de Seltz, qui est de l'eau saturée d'anhydride carbonique sous une pression de 5^{atm} à 6^{atm} .

Les solutions aqueuses d'anhydride carbonique paraissent renfermer l'acide carbonique CO^3H^2 correspondant aux carbonates. L'existence de cet acide, qui n'a pu être isolé, semble confirmée

par ce fait que la solution rougit le papier de tournesol alors que l'anhydride est sans action sur lui.

541. Propriétés chimiques. — L'anhydride carbonique est un corps très stable, qui exige, pour se décomposer, une température excessivement élevée. Vers 1300°, il se dissocie en oxyde de carbone et oxygène (46). L'étincelle électrique produit une décomposition analogue.

L'hydrogène, le phosphore et le carbone réduisent l'anhydride carbonique, sous l'influence de la chaleur, et le ramènent à l'état d'oxyde de carbone. Cette réduction partielle de l'anhydride carbonique est celle que l'on observe le plus souvent; cependant, un petit nombre de corps peuvent en mettre le carbone en liberté: c'est avec le magnésium que la réaction s'observe le plus nettement. Si l'on plonge un fil de magnésium enflammé dans un flacon plein d'anhydride carbonique, le métal continue à brûler et il se dépose du charbon sur les parois du flacon.

L'anhydride carbonique se combine aux oxydes basiques pour donner des carbonates neutres ou des carbonates acides. A la température ordinaire, l'absorption de l'anhydride est excessivement lente si le gaz et l'oxyde sont bien secs; elle est rapide en présence de l'eau. A température élevée, la combinaison se produit facilement avec tous les oxydes dont les carbonates ne sont pas détruits par la chaleur. Cette formation des carbonates est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur: si l'on chauffe des fragments de baryte à une température inférieure au rouge, dans un courant d'anhydride carbonique, la masse devient incandescente.

L'anhydride carbonique n'entretient pas les combustions: une bougie allumée s'éteint quand on la plonge dans une atmosphère de ce gaz.

Le gaz carbonique est irrespirable; l'asphyxie résulte de ce que la présence d'un excès d'anhydride carbonique empêche celui du sang veineux de s'éliminer dans les poumons. L'absorption du gaz peut également avoir lieu par la peau et déterminer alors les mêmes accidents que quand elle se fait par les poumons. Dès que la proportion d'anhydride carbonique atteint 15 à 20 pour 100, l'air qui le renferme devient dangereux à respirer.

Il est facile de reconnaître si une atmosphère confinée renferme trop de gaz carbonique pour que l'on puisse y pénétrer sans danger; il suffit d'y plonger une bougie allumée: elle s'éteint pour une pro-

portion d'anhydride carbonique bien inférieure à celle qui est nécessaire pour être dangereuse. Pour assainir l'atmosphère, il suffit d'y établir un courant d'air ou d'y répandre de l'ammoniaque.

Enfin, sous l'influence de la lumière solaire, les parties vertes des plantes ont la propriété de décomposer l'anhydride carbonique en s'assimilant le carbone et laissant dégager l'oxygène. Les diverses radiations lumineuses ne sont pas également aptes à produire le phénomène : l'expérience a montré que c'est surtout la partie rouge du spectre compris entre les raies B et C qui provoque la décomposition.

542. Composition. — Lavoisier est le premier qui ait déterminé la composition de l'anhydride carbonique. Il avait introduit une coupelle contenant quelques fragments de diamant dans un ballon plein d'oxygène et reposant sur le mercure ; en enflammant le carbone au moyen des rayons solaires, concentrés à l'aide d'une lentille, il put reconnaître qu'après refroidissement le volume gazeux était resté sensiblement invariable quelle que soit la quantité d'anhydride carbonique formée. Il en résultait que l'anhydride carbonique renfermait son volume d'oxygène.

543. Méthode de Dumas et Stas. — La détermination du rapport des poids suivant lesquels le carbone et l'oxygène sont unis dans l'anhydride carbonique a une importance considérable, puisque c'est lui qui sert à fixer le nombre proportionnel du carbone et à établir la composition de toute substance organique d'après le poids d'anhydride carbonique que fournit sa combustion. Aussi Dumas et Stas ont-ils cru devoir reprendre cette détermination par une méthode qui présente toutes les garanties d'exactitude. La méthode consiste à brûler dans un courant d'oxygène un poids connu de carbone pur et à déterminer le poids d'anhydride carbonique après avoir fait absorber ce gaz par la potasse.

Chaque expérience était conduite de la manière suivante. Le gaz oxygène, préparé au moyen du chlorate de potassium et purifié à l'aide d'une solution alcaline, était recueilli dans un flacon A (*fig.* 88) d'où il était ensuite déplacé par une solution de potasse. Au sortir du flacon, l'oxygène traversait un long tube renfermant : en *a* de la pierre ponce imbibée d'une solution concentrée de potasse (¹), en *b* des fragments de potasse caustique, en *c* du verre humecté d'acide sul-

(¹) L'emploi de ces solutions alcalines assurait l'absence totale d'anhydride carbonique dans l'oxygène employé.

furique. Pour s'assurer, en outre, de la sécheresse absolue du gaz employé, on lui faisait traverser un tube témoin *d* rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique; le poids de ce tube ne devait pas varier pendant l'expérience.

Le gaz arrivait ensuite dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, où se trouvaient une nacelle de platine *e* contenant le carbone (diamant ou graphite) et une colonne *h* de tournure de cuivre oxydée. Cet oxyde était destiné à transformer en anhydride carbonique la petite quantité d'oxyde de carbone qui pouvait se former dans la combustion. Le poids de carbone brûlé s'obtenait en pesant la nacelle contenant le carbone avant et après l'expérience : cette manière d'opérer était la seule qui pût conduire à des résultats exacts parce que les variétés de carbone les plus pures renferment toujours une petite quantité de matières minérales, qu'elles abandonnent comme cendres dans leur combustion.

En sortant du tube de porcelaine, le gaz passait dans un tube *k* rempli de ponce sulfurique; ce tube en U servait à condenser l'eau provenant de la combustion de l'hydrogène dont le diamant et le graphite renferment des traces. L'anhydride carbonique était ensuite retenu par deux tubes à potasse : un tube de Liebig *m* contenant une solution concentrée de potasse et un tube *r* renfermant de la potasse solide. Le tube *t*, qui terminait l'appareil, contenait de

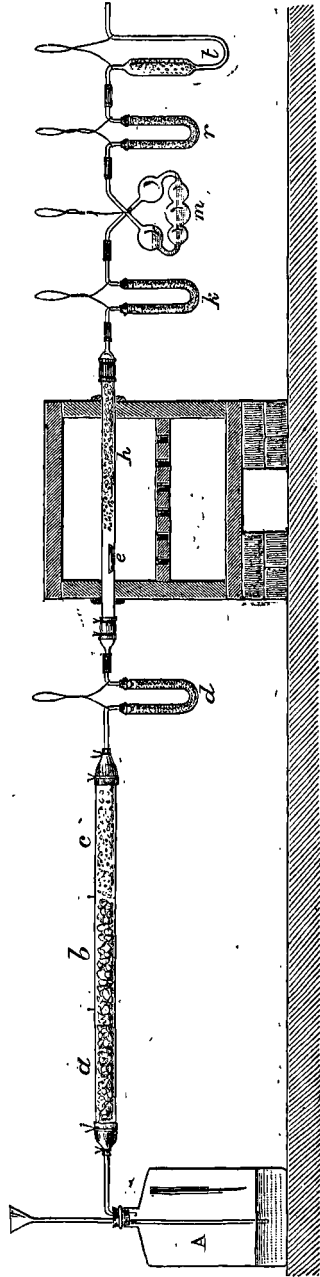


Fig. 88.

la potasse en morceaux destinée à empêcher toute introduction d'humidité ou d'anhydride carbonique provenant de l'air extérieur.

L'expérience terminée, on faisait passer pendant longtemps de l'air sec et pur dans les appareils pour en expulser l'oxygène libre ou dissous et le remplacer par de l'air.

Soient p la variation de poids de la nacelle de platine pendant l'expérience, p' le poids de l'eau condensée par le tube k , P l'augmentation de poids des deux tubes m et r . Le poids de carbone transformé en anhydride carbonique est $p - \frac{p'}{9} = \pi$ et, par suite, le poids d'oxygène qui s'y est combiné est $P - \pi = \pi'$.

Dumas et Stas ont effectué par cette méthode cinq expériences sur le graphite naturel, quatre sur le graphite de la fonte et cinq sur le diamant. Les moyennes de leurs déterminations ont fourni les valeurs suivantes pour le rapport $\frac{\pi}{\pi'}$:

Graphite naturel.	Graphite artificiel.	Diamant.
$\frac{29994}{80000}$	$\frac{29995}{80000}$	$\frac{30002}{80000}$

Ces nombres conduisent à représenter l'anhydride carbonique par la formule CO^2 .

544. Caractères de l'anhydride carbonique et des carbonates. — L'anhydride carbonique est incombustible et éteint les corps enflammés. On le reconnaît généralement à la propriété qu'il possède de précipiter l'eau de chaux ou l'eau de baryte, mais comme les carbonates de calcium et de baryum sont transformés, par un excès d'anhydride carbonique, en carbonates acides solubles, il faut avoir soin, pour observer le précipité, d'employer la chaux ou la baryte en excès. Ces bases, surtout la chaux, ne sont pas très solubles dans l'eau, de sorte que, quand on veut séparer l'anhydride carbonique d'un mélange gazeux, on leur préfère la potasse ou la soude qui permettent d'opérer avec un volume beaucoup moindre de liquide.

Les carbonates neutres, à l'exception de ceux des métaux alcalins, sont insolubles dans l'eau. Lorsqu'on les traite par un acide, l'anhydride carbonique s'en dégage avec effervescence et se reconnaît aux caractères précédents.

545. Usages. — L'anhydride carbonique a reçu un certain nombre d'applications : il sert à la fabrication des eaux gazeuses, du carbonate de sodium (soude à l'ammoniaque), de la céruse, etc.

A l'état liquide, il est utilisé pour la production du froid. Il est aussi employé pour obtenir de fortes pressions dans les manufactures d'acier fondu. La pression qu'il peut fournir est avantageusement utilisée pour faire monter la bière de la cave à l'étage où elle doit être consommée; par ce moyen, la bière

conserve sa saveur et ne s'altère pas, comme cela a lieu lorsqu'on emploie les pompes à l'air. Enfin l'industrie de l'acide salicylique consomme de grandes quantités de cet anhydride liquide.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE SOUFRE.

Il n'existe qu'une seule combinaison de carbone et de soufre qui soit bien connue, c'est :

Le sulfure de carbone CS^2 CS^2 .

Ce composé correspond à l'anhydride carbonique. On ne connaît pas le corps qui correspondrait à l'oxyde de carbone et qui serait vraisemblablement gazeux, mais on en a isolé un polymère solide $(CS)^n$.

SULFURE DE CARBONE.

$CS^2 = 22^{\text{lit}}, 32.$

$CS^2 = 11^{\text{lit}}, 16.$

Historique. — Le sulfure de carbone a été découvert, en 1796, par Lampadius, qui l'obtenait en distillant la pyrite avec du charbon.

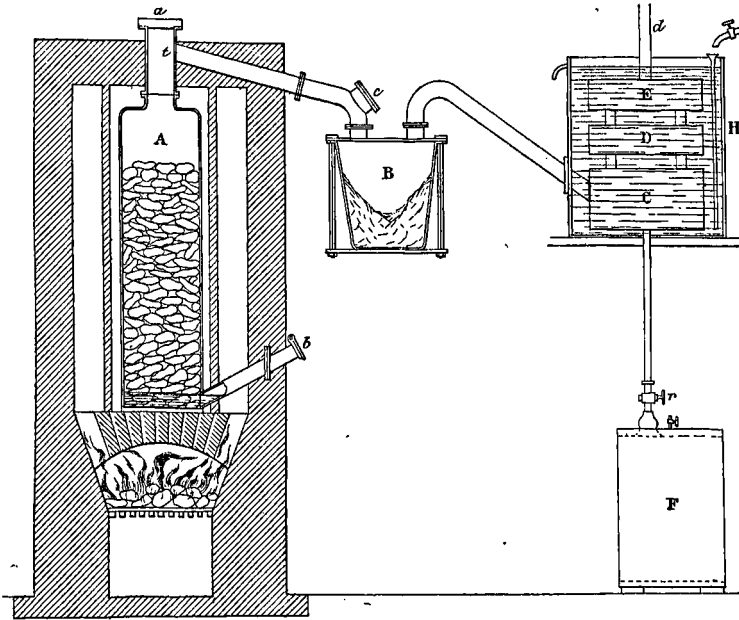
546. Préparation. — Le sulfure de carbone ne se prépare pas dans les laboratoires; c'est un produit industriel, que l'on obtient en faisant passer de la vapeur de soufre sur du charbon chauffé au rouge.

L'appareil que l'on emploie (*fig.* 89) se compose d'un cylindre en fonte A portant, à la partie supérieure, une tubulure *t* qui peut être fermée au moyen d'un tampon *a* et par laquelle on introduit le charbon; cette tubulure porte un tube latéral par lequel s'échappe le sulfure de carbone. Au bas du cylindre A se trouve un ajutage *b* qui sert à l'introduction du soufre. Ce cylindre A est chauffé au rouge au moyen d'un foyer disposé à la partie inférieure.

Le tube de dégagement *tc* aboutit à un récipient intermédiaire en tôle B, dont la partie inférieure est mobile et qui est destiné à recueillir le soufre volatilisé. De ce récipient, la vapeur passe dans le condenseur, qui se compose de trois vases cylindriques communiquants et superposés C, D, E, plongés dans un réservoir H plein d'eau, constamment renouvelée. En ouvrant le robinet *r*, on fait passer dans le récipient F le liquide condensé dans le cylindre C. Les vapeurs et les gaz non condensés s'échappent par le tube *d* et se rendent dans des épureurs, où de la chaux éteinte absorbe l'acide sulfhydrique provenant de l'action du soufre sur l'hydrogène contenu dans le charbon.

Le sulfure de carbone ainsi obtenu n'est pas pur : il est toujours mélangé d'un peu d'eau ; il renferme, en dissolution, du soufre, qui lui communique une coloration jaune, et il contient des produits sulfurés, mal connus, auxquels il doit son odeur fétide. On débarrasse ce produit brut de la majeure partie du soufre qu'il contient en le

Fig. 89.



distillant dans des alambics en tôle galvanisée chauffés à la vapeur ; on sépare, par décantation, l'eau avec laquelle il est mélangé et l'on achève de le dessécher en le mettant en contact avec du chlorure de calcium fondu. Ce liquide est conservé dans des cylindres en tôle fermés au moyen d'un bouchon à vis.

Ce sulfure de carbone commercial renferme encore les produits sulfurés très volatils qui lui communiquent son odeur désagréable. Dans les laboratoires, quand on veut avoir un produit tout à fait pur, on élimine ces impuretés en mettant le liquide, pendant vingt-quatre heures, en contact avec du chlorure mercurique pulvérisé, décantant et distillant après addition d'une petite quantité d'un corps gras inodore.

547. Propriétés physiques. — Le sulfure de carbone est un

liquide incolore, très mobile, d'une odeur éthérée lorsqu'il est pur; c'est un corps très réfringent. Sa densité à 0° est 1,292.

Il entre en ébullition à 46° et se solidifie à — 116° en une masse blanche qui fond à — 110°.

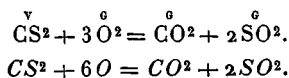
Le sulfure de carbone est à peine soluble dans l'eau, mais il se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther. Il dissout un grand nombre de corps : l'iode, le soufre, le phosphore, le caoutchouc, les matières grasses.

548. Propriétés chimiques. — Le sulfure de carbone se dissocie sous l'action de la chaleur; cette dissociation a été mise en évidence par M. Berthelot au moyen d'un dispositif (50) qui permet de montrer que ce corps se décompose à la température même à laquelle il commence à se produire.

Il se décompose très lentement, à la lumière solaire, en donnant du soufre qui reste en dissolution, puis un corps solide rouge brun qui se dépose et auquel l'analyse assigne la formule CS; en raison de son état solide, ce corps doit être regardé comme un polymère du véritable monosulfure.

Un mélange de chlore et de vapeur de sulfure de carbone, traversant un tube chauffé au rouge sombre, donne du chlorure de soufre et du tétrachlorure de carbone.

Le sulfure de carbone est un corps excessivement inflammable qui prend feu à l'air à partir de 150° et brûle alors avec une flamme bleue en donnant les anhydrides carbonique et sulfureux.



Le mélange de 1^{vol} de vapeur de sulfure de carbone et de 3^{vol} d'oxygène détone avec une extrême violence à l'approche d'une flamme; aussi faut-il avoir soin de ne jamais manier le sulfure de carbone dans le voisinage d'un corps enflammé.

Un grand nombre de métaux, tels que le cuivre, le zinc, etc., décomposent le sulfure de carbone, sous l'action de la chaleur, en donnant du charbon et un sulfure.

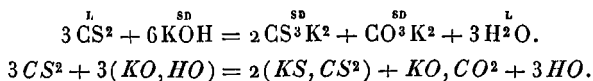
Avec l'eau, le sulfure de carbone forme plusieurs hydrates, que l'on obtient sous forme d'efflorescences cristallines quand on abandonne à l'air humide une feuille de papier non collé imbibée de ce liquide.

Un mélange de bioxyde d'azote et de vapeur de sulfure de car-

bone prend feu au contact d'un corps enflammé et brûle avec une flamme violette très riche en rayons chimiques.

Le sulfure de carbone, qui présente une analogie de composition avec l'anhydride carbonique, s'en rapproche également par certaines propriétés; ainsi, il se combine aux sulfures alcalins pour former des composés salins analogues aux carbonates et que l'on désigne sous le nom de *sulfocarbonates*. C'est de cette propriété que vient le nom d'*acide sulfocarbonique* sous lequel on désigne quelquefois le sulfure de carbone.

Ces sulfocarbonates s'obtiennent également, mais alors mélangés au carbonate correspondant, par l'action des alcalis sur le sulfure de carbone.



Enfin, la vapeur de sulfure de carbone est délétère; respirée, même en petite quantité, elle produit des maux de tête et des nausées, puis un affaiblissement de l'intelligence, si l'inhalation en est un peu prolongée.

La vapeur de sulfure de carbone, aussi bien que sa solution aqueuse, est un puissant antiseptique.

549. Composition. — L'analyse du sulfure de carbone a été effectuée par Berzélius et Marcet de la manière suivante.

Une petite cornue contenant un poids connu de sulfure de carbone était mise en communication avec un tube de porcelaine, dont l'autre extrémité portait un tube recourbé se rendant sous une éprouvette placée sur le mercure. Le tube était rempli de sesquioxyde de fer et disposé dans un fourneau permettant d'en élever la température jusqu'au rouge. Lorsque cette température était atteinte, on faisait distiller lentement le sulfure de façon à lui faire subir une décomposition totale. Dans ces conditions, tout le carbone du sulfure de carbone passait à l'état d'anhydride carbonique, tandis que le soufre donnait du sulfure de fer et de l'anhydride sulfureux. Pour apprécier les proportions des deux anhydrides recueillis sur le mercure, on absorbait successivement l'anhydride sulfureux par le bioxyde de plomb et l'anhydride carbonique à l'aide de la potasse, puis des diminutions de volume observées, on déduisait le poids de chacun de ces gaz. Ces deux poids permettaient de calculer les poids p et p' de soufre et de carbone transformés en anhydrides. D'autre

part, on transformait en sulfate, à l'aide de l'eau régale, le sulfure de fer resté dans le tube et l'on précipitait l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum; le poids de sulfate de baryum faisait connaître le poids p'' de soufre contenu dans le sulfure de fer.

Par ce procédé, Berzélius et Marcet trouvèrent

$$\frac{p + p''}{p'} = \frac{32}{6}.$$

Le sulfure de carbone doit donc être représenté par la formule CS^2 .

550. **Caractères du sulfure de carbone.** — Le sulfure de carbone se reconnaît à son inflammabilité et aux produits que fournit sa combustion (548).

551. **Usages.** — Les applications du sulfure de carbone sont nombreuses et tiennent surtout à ses propriétés dissolvantes. On l'utilise pour l'extraction des corps gras et des huiles essentielles. Il sert pour la vulcanisation du caoutchouc, opération qui consiste à le tremper dans du sulfure de carbone tenant en dissolution du soufre et un peu de chlorure de soufre, et qui a pour but de lui donner une souplesse indépendante des variations de température. Enfin, ses propriétés toxiques le font employer, soit à l'état libre, soit sous forme de sulfocarbonate, pour combattre le phylloxéra.

COMBINAISON DU CARBONE AVEC L'AZOTE.

Le carbone ne forme, à proprement parler, qu'une seule combinaison avec l'azote, c'est :

Le cyanogène CAz C²Az.

Mais, dans des conditions que nous préciserons plus loin, ce gaz est susceptible de se polymériser pour donner le paracyanogène, composé solide ayant même composition centésimale.

CYANOGENÈ.

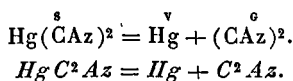
$$(CAz)^2 = 22^{lit}, 32.$$

$$C^2Az = 11^{lit}, 16.$$

Historique. — Le cyanogène a été découvert, en 1814, par Gay-Lussac. Cette découverte a eu, en Chimie, une importance considérable, car elle a prouvé qu'un corps composé peut, dans certains cas, jouer le rôle d'un corps simple. Gay-Lussac a montré que, par l'ensemble de ses propriétés, le cyanogène présente avec le chlore les plus grandes analogies; l'acide cyanhydrique est comparable à l'acide chlorhydrique; les cyanures sont isomorphes des chlorures. C'est pour rappeler ces analogies que Gay-Lussac a proposé de représenter le cyanogène par un symbole spécial $C\gamma$, comme on le fait pour les corps simples.

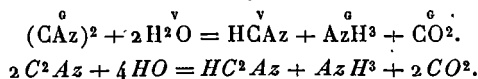
552. **Préparation.** — On prépare encore le cyanogène par le procédé de Gay-Lussac, c'est-à-dire en décomposant le cyanure de mercure par la chaleur (1).

Dans une petite cornue en verre, on introduit le cyanure *bien desséché*, et l'on chauffe rapidement au rouge; le sel se décompose en mercure qui se condense sur les parois froides, et en cyanogène que l'on recueille sur la cuve à mercure.

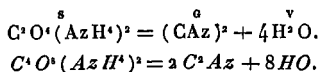


Si la décomposition se produisait intégralement comme nous venons de l'indiquer, il ne devrait rien rester dans la cornue lorsque le dégagement gazeux s'arrête; cependant, on y trouve toujours une quantité plus ou moins grande d'une matière solide brune, le *paracyanogène*. Ce paracyanogène ne se forme qu'en petite quantité si l'on chauffe de suite au rouge, mais il devient abondant si l'on effectue la décomposition à basse température.

Il est important de n'employer dans cette préparation que du cyanure de mercure bien sec; sans cette précaution, on obtient un gaz mélangé d'acide cyanhydrique, d'ammoniac et d'anhydride carbonique.



553. *Réactions diverses donnant du cyanogène.* — Le cyanogène étant le nitrile de l'acide oxalique (555), il peut être obtenu en chauffant l'oxalate d'ammonium avec de l'anhydride phosphorique ou du pentachlorure de phosphore.



Quant aux cyanures, ils prennent naissance dans différentes circonstances dont les principales sont les suivantes.

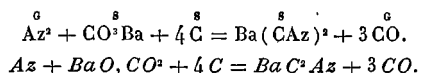
On obtient du cyanure d'ammonium par la réaction de l'ammoniac sur le charbon (495).

La calcination des matières animales azotées (sang, corne, cuir) avec du carbonate de potassium, fournit du cyanure de potassium.

Enfin, l'azote se combine directement au carbone en présence des bases :

(1) Les chlorures des métaux des dernières sections donnent du chlore dans les mêmes conditions (113).

c'est ainsi que l'on obtient du cyanure de baryum en faisant passer un courant d'air sur un mélange de carbonate de baryum et de charbon.



554. Propriétés physiques. — Le cyanogène est un gaz incolore d'une odeur vive et pénétrante, rappelant un peu celle de l'acide cyanhydrique; il irrite vivement les yeux et les muqueuses nasales. Sa densité à 0° est 1,806; un litre de ce gaz pèse 2^{gr},335.

C'est un gaz facilement liquéfiable; à 15°, il suffit d'une pression de 5^{atm}; cette liquéfaction peut être réalisée en introduisant le cyanure de mercure dans le tube de Faraday. Le cyanogène liquide bout à — 20° et se solidifie, par refroidissement, en une masse cristalline fusible à — 34°.

Ce gaz est assez soluble dans l'eau qui, à 20°, en dissout quatre fois son volume.

555. Propriétés chimiques. — A côté des propriétés qu'il ne partage pas avec d'autres corps, le cyanogène en possède un certain nombre qui le rapprochent des métalloïdes de la première famille et d'autres qui sont propres à un groupe de corps azotés auxquels Dumas a donné le nom de *nitriles* (1). Le cyanogène est le nitrile oxalique.

Le cyanogène, maintenu longtemps en vase clos vers 400°, se transforme partiellement en paracyanogène (558).

Bien que formé avec absorption de chaleur, le cyanogène n'est pas décomposé au rouge par l'action de la chaleur seule; mais, si on le chauffe en présence du fer, la décomposition se produit, l'azote se dégage et le métal se recouvre de charbon. Cette décomposition rappelle celle de l'ammoniac par le même métal (332), car le fer devient également cassant sans éprouver de modification chimique.

Une série d'étincelles électriques dédouble le cyanogène en ses

(1) On désigne sous le nom de *nitriles* des corps qui dérivent de sels ammoniacaux à acides organiques par la perte d'un nombre de fois 2H²O égal à celui des atomes d'azote contenus dans le sel ammoniacal. Cette déshydratation se réalise en chauffant le sel ammoniacal avec de l'anhydride phosphorique ou du pentachlorure de phosphore. Inversement, les nitriles peuvent fixer de l'eau et régénérer le sel ammoniacal; cette hydratation, qui est lente dans les conditions ordinaires, s'effectue rapidement sous l'influence des alcalis et des acides; on obtient, bien entendu, dans ce cas, non pas le sel ammoniacal, mais ses produits de dédoublement par l'acide ou l'alcali employé.

éléments. Il en est de même d'un choc violent comme celui que l'on obtient en faisant détoner une capsule de fulminate de mercure; la décomposition du cyanogène a lieu alors avec explosion.

L'hydrogène est le seul métalloïde qui se combine *directement* au cyanogène; la combinaison des deux gaz a lieu lentement vers 500° et fournit de l'acide cyanhydrique. Les combinaisons du cyanogène avec les autres métalloïdes (chlorure de cyanogène, cyanure de phosphore, etc.) ne s'obtiennent que par voie indirecte.

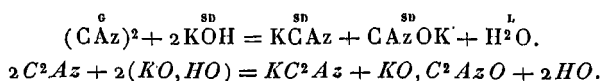
Le cyanogène est un corps combustible; il brûle avec une flamme pourpre caractéristique en donnant de l'anhydride carbonique et de l'azote.

Le potassium et le sodium, légèrement chauffés, s'enflamment dans le cyanogène en produisant le cyanure correspondant.

La solution aqueuse de cyanogène s'altère rapidement : au bout de peu de jours, elle devient jaune, puis brune; elle perd son odeur et laisse déposer des flocons bruns d'acide *azulmique* $C^4H^5Az^5O$, tandis que le liquide retient en dissolution de l'oxalate, du carbonate et du cyanure d'ammonium. La transformation de la solution aqueuse de cyanogène en oxalate d'ammonium est plus rapide en présence des acides.

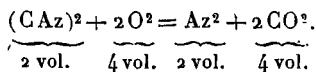
Le cyanogène et l'acide sulfhydrique *secs* ne se combinent pas, mais, en présence de l'eau, ils donnent les deux produits d'addition $C^2Az^2H^2S$ et $C^2Az^2H^4S^2$.

En présence des solutions alcalines, le cyanogène donne, à froid, une réaction comparable à celle que fournit le chlore dans les mêmes conditions (124); il y a formation d'un cyanure et d'un cyanate.



Le cyanogène est un gaz délétère.

556. **Composition.** — Gay-Lussac a effectué l'analyse du cyanogène en le brûlant dans un eudiomètre.



Le volume gazeux après la combustion est égal à celui du mélange de cyanogène et d'oxygène.

En introduisant dans l'eudiomètre 100^{cc} de cyanogène et 300^{cc} d'oxygène, il obtint, après le passage de l'étincelle, un résidu gazeux

de 400^{cc}; ce mélange, traité par la potasse, se réduit à 200^{cc}; par suite, les 100^{cc} de cyanogène avaient fourni 200^{cc} d'anhydride carbonique. Pour déterminer la proportion d'azote contenu dans le nouveau résidu, celui-ci fut additionné de 300^{cc} d'hydrogène; la diminution de volume résultant du passage d'une étincelle dans le mélange fut de 300^{cc}; les 200^{cc} soumis à l'analyse contenaient donc $\frac{300}{3} = 100^{\text{cc}}$ d'oxygène et, par suite, 100^{cc} d'azote. Ainsi le cyanogène contient son volume d'azote et fournit, en brûlant, le double de son volume d'anhydride carbonique; or les poids de volumes égaux de cyanogène et d'azote sont entre eux comme leurs densités, c'est-à-dire comme les nombres 26 et 14; par suite 26^{gr} de cyanogène contiennent 14^{gr} d'azote et la différence 26 — 14 ou 12^{gr} de carbone.

§§7. **Caractères du cyanogène.** — La couleur pourpre de la flamme de ce gaz, la formation d'azote et d'anhydride carbonique dans sa combustion, aussi bien que son absorption par la potasse avec formation d'un cyanure (§64), sont les caractères les plus nets du cyanogène.

§§8. **Paracyanogène.** — On prépare le paracyanogène à l'état de pureté en chauffant dans la vapeur de soufre des tubes scellés contenant une petite quantité de cyanure de mercure desséché. Après refroidissement, les tubes sont ouverts et l'on chasse le mercure en chauffant le produit dans un courant de cyanogène.

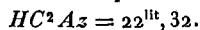
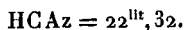
Le paracyanogène est une poudre brune insoluble dans l'eau.

Chauffé en vase clos, le paracyanogène se transforme en cyanogène gazeux; la transformation n'est appréciable qu'à partir de 500°, et, pour chaque température, elle est limitée par une certaine tension du cyanogène dans l'espace où se produit la décomposition (§8). Le phénomène est réversible, mais la transformation du cyanogène gazeux en paracyanogène est excessivement lente.

COMBINAISON DE CARBONE, D'AZOTE ET D'HYDROGÈNE.

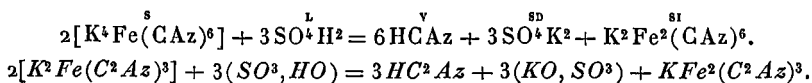
Ces trois éléments forment, par leur union, un assez grand nombre de composés; nous n'étudierons ici que l'acide cyanhydrique.

ACIDE CYANHYDRIQUE.



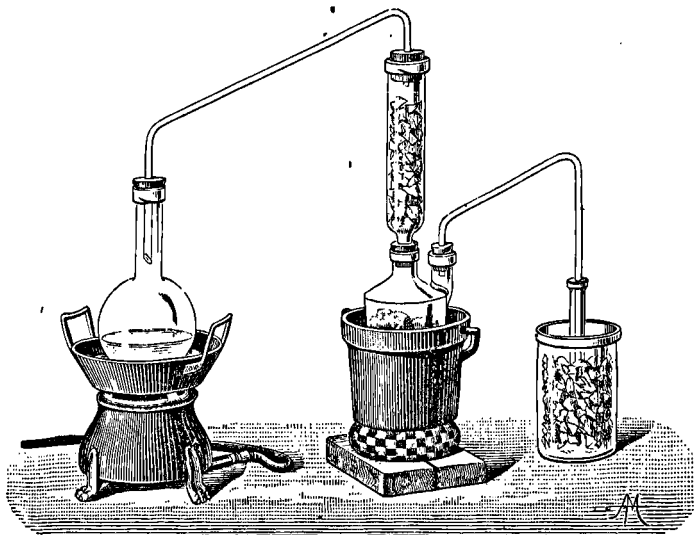
Historique. — L'acide cyanhydrique a été découvert, en 1782, par Scheele, qui le retira du bleu de Prusse et lui donna, pour cette raison, le nom d'*acide prussique*. Gay-Lussac est le premier qui l'ait préparé anhydre.

559. **Préparation.** — On prépare l'acide cyanhydrique en décomposant le ferrocyanure de potassium par l'acide sulfurique étendu (529); dans cette décomposition, la moitié seulement du cyanogène contenu dans le cyanure se dégage à l'état d'acide cyanhydrique, l'autre moitié reste sous forme d'un ferrocyanure double de potassium et de fer.



Cette réaction fournit de l'acide anhydre, si l'on a soin d'opérer comme l'a indiqué M. A. Gautier. On introduit dans un ballon (fig. 90) le ferrocyanure pulvérisé avec l'acide étendu et froid, puis

Fig. 90.



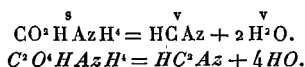
l'on chauffe légèrement au bain de sable. L'acide se dégage par un long tube ascendant, qui permet aux produits moins volatils de retomber dans le ballon, et arrive à la partie supérieure d'un tube vertical contenant du chlorure de calcium fondu. Les vapeurs acides achèvent ensuite de se dessécher dans un flacon à deux tubulures plongé dans l'eau tiède et également rempli de chlorure de calcium, puis viennent enfin se condenser dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant.

Si l'on veut seulement obtenir une solution d'acide cyanhydrique,

on supprime le tube et le flacon à chlorure de calcium et l'on fait rendre le gaz dans l'eau par le tube ascendant.

560. *Réactions diverses donnant de l'acide cyanhydrique.* — Gay-Lussac préparait l'acide cyanhydrique en décomposant le cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique concentré; on purifiait le gaz en lui faisant traverser un tube contenant du carbonate de calcium, qui retenait l'acide chlorhydrique entraîné (564); on le desséchait ensuite sur du chlorure de calcium. Cette réaction ne fournit pas tout l'acide cyanhydrique contenu dans le cyanure, parce que l'acide reste, en partie, combiné avec le chlorure de mercure formé. Bussy et Buignet ont montré que l'on évite cet inconvénient en ajoutant, au cyanure de mercure, du chlorure d'ammonium, avec lequel le chlorure de mercure forme un sel double qui n'est pas décomposé par l'acide cyanhydrique.

L'acide cyanhydrique, étant le nitrile (553) du formiate d'ammonium, prend naissance dans la déshydratation de ce composé.



M. Berthelot a obtenu synthétiquement l'acide cyanhydrique en faisant jaillir une série d'étincelles électriques dans un mélange d'acétylène et d'azote (511).

Enfin, les feuilles de laurier-cerise ainsi que les amandes des noyaux de cerises et de pêches renferment une substance amère, l'*amygdaline*, qui, sous l'influence d'un ferment particulier, absorbe les éléments de l'eau et laisse dégager de l'acide cyanhydrique. C'est là l'origine de l'acide cyanhydrique que renferment le kirsch et l'eau de laurier-cerise.

561. **Propriétés physiques.** — L'acide cyanhydrique anhydre est un liquide incolore, très mobile, possédant une odeur particulière qu'il communique aux amandes amères. Sa densité à 7° est 0,70. Il bout à 26° et se solidifie à -15°. La densité de vapeur de l'acide cyanhydrique est 0,947.

562. **Propriétés chimiques.** — La vapeur d'acide cyanhydrique, traversant un tube chauffé au rouge, est décomposée en cyanogène, hydrogène, azote et carbone. Une série d'étincelles électriques dissocie la vapeur en azote et acétylène.

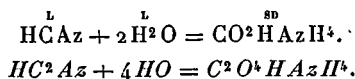
L'hydrogène naissant convertit l'acide cyanhydrique en méthylamine $\text{AzH}^2(\text{CH}^3)$.

Le chlore sec décompose l'acide cyanhydrique avec formation d'acide chlorhydrique et de chlorure de cyanogène CAzCl .

L'acide cyanhydrique est combustible: sa vapeur brûle avec une flamme violacée et donne ainsi de l'eau, de l'anhydride carbonique et de l'azote.

Les métaux décomposent l'acide cyanhydrique sous l'action de la chaleur en formant un cyanure et mettant l'hydrogène en liberté.

L'acide chlorhydrique gazeux se combine à l'acide cyanhydrique anhydre pour donner un composé cristallisé HCAz , HCl ; il en est de même des acides bromhydrique et iodhydrique. L'acide chlorhydrique en solution concentrée agit comme hydratant en régénérant le formiate d'ammonium (555).

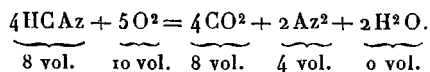


Quand on mélange de l'eau et de l'acide cyanhydrique anhydre, il se produit une contraction et le phénomène est accompagné, non pas d'une élévation de température comme cela s'observe généralement en pareil cas, mais d'un abaissement de température; la contraction et l'abaissement de température maxima s'observent pour les mêmes proportions $2\text{HCAz} + 3\text{H}^2\text{O}$. La solution aqueuse d'acide cyanhydrique s'altère assez rapidement; elle laisse déposer des flocons bruns et renferme alors du formiate d'ammonium; des traces d'acides minéraux lui donnent de la stabilité.

A froid, les solutions alcalines étendues donnent, avec l'acide cyanhydrique, un cyanure; à chaud, celui-ci ne peut pas subsister, il fixe de l'eau et le liquide renferme en dissolution de l'ammoniaque et un formiate alcalin.

Enfin, l'acide cyanhydrique est un des poisons les plus violents que l'on connaisse : de très petites quantités de sa vapeur, répandues dans l'air, occasionnent des maux de tête et des étourdissements; une seule goutte de cet acide anhydre suffit pour tuer un chien. D'après M. A. Gautier son action n'est pas aussi instantanée que l'on pense et ses effets peuvent être combattus par des inhalations de chlore.

563. Composition. — Elle a été déterminée par Gay-Lussac en brûlant la vapeur dans un eudiomètre dont la température était maintenue vers 30° .



Gay-Lussac préparait d'abord un mélange de vapeur cyanhydrique et d'oxygène en excès, puis il déterminait les proportions de ces deux gaz en agitant avec de la potasse un volume connu de ce mélange. Il procédait ensuite à la combustion eudiométrique et observait une

contraction égale aux $\frac{3}{4}$ du volume de vapeur contenue dans le mélange. Dans le résidu gazeux, le volume de l'anhydride carbonique était apprécié à l'aide d'une solution de potasse et celui de l'azote par une combustion eudiométrique du nouveau résidu additionné d'hydrogène, comme nous l'avons indiqué pour le cyanogène (556). Il reconnut ainsi que, dans l'acide cyanhydrique, le carbone et l'azote se trouvent dans le même rapport que dans le cyanogène. Or, l'expérience montre que 100^{cc} de vapeur d'acide cyanhydrique exigent 125^{cc} d'oxygène pour une combustion complète et fournissent ainsi 100^{cc} d'anhydride carbonique, renfermant 100^{cc} d'oxygène; donc 25^{cc} d'oxygène ont formé de l'eau avec 50^{cc} d'hydrogène. Par suite 100^{cc} de vapeur d'acide cyanhydrique renferment 50^{cc} d'hydrogène et une quantité de cyanogène susceptible de fournir 100^{cc} d'anhydride carbonique par sa combustion, c'est-à-dire que l'acide cyanhydrique est formé, comme l'acide chlorhydrique, de volumes égaux d'hydrogène et de cyanogène unis sans condensation.

Le rapport des poids de volumes égaux d'hydrogène et de cyanogène étant celui de 1 à 26, on en déduit que 27^{gr} d'acide cyanhydrique sont formés de 1^{gr} d'hydrogène, 12^{gr} de carbone et 14^{gr} d'azote.

Gay-Lussac a confirmé cette analyse eudiométrique de la manière suivante. Il a d'abord prouvé que l'acide cyanhydrique renfermait la moitié de son volume d'hydrogène en chauffant, dans une cloche courbe, un fragment de potassium dans un volume connu de vapeur. Puis, pour avoir le rapport du carbone à l'azote, il a fait passer lentement de la vapeur cyanhydrique sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge; le mélange d'azote et d'anhydride carbonique résultant de cette combustion fut recueilli sur le mercure et analysé au moyen de la potasse : le volume de l'anhydride carbonique était double de celui de l'azote.

564. Caractères de l'acide cyanhydrique et des cyanures. — L'acide cyanhydrique est un acide faible qui ne décompose pas les carbonates.

L'acide cyanhydrique et les cyanures solubles donnent avec l'azotate d'argent un précipité blanc de cyanure d'argent, insoluble dans l'acide azotique étendu, facilement soluble dans le cyanure de potassium, un peu moins dans l'ammoniaque.

Les cyanures alcalins ou l'acide cyanhydrique, après neutralisation par la potasse, donnent dans un mélange de sulfates ferreux et ferrique un précipité vert bleuâtre, mélange de bleu de Prusse (1) et d'oxydes de fer. En

(1) Le cyanure de potassium forme avec le sulfate ferreux une certaine quantité

chauffant légèrement le liquide et ajoutant de l'acide chlorhydrique, les oxydes de fer se dissolvent et le bleu de Prusse, insoluble, apparaît avec sa couleur caractéristique.

Enfin, en additionnant l'acide cyanhydrique ou un cyanure d'un peu d'ammoniaque et de sulfure jaune d'ammonium, puis chauffant jusqu'à décoloration, on forme du sulfocyanure d'ammonium qui, avec une goutte de chlorure ferrique, donne une coloration rouge sang très intense; cette réaction est très sensible.

SILICIUM.

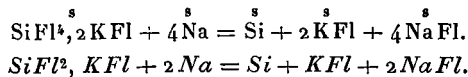
Si.	Si.
Poids atomique 28	Équivalent 14

Historique. — Le silicium a été découvert, en 1868, par Berzélius qui l'isola à l'état amorphe. H. Sainte-Claire Deville découvrit la variété cristallisée et décrivit les principales propriétés de ce corps simple.

565. État naturel. — Le silicium ne se rencontre pas à l'état libre dans la Nature; mais la silice y est très répandue et entre pour une large part dans la constitution de la croûte terrestre.

566. Préparation. — On retire le silicium de ses combinaisons avec le fluor et le chlore. Ces composés fournissent le silicium cristallisé ou amorphe, suivant que l'on emploie, pour en séparer l'élément halogène, un métal susceptible de dissoudre ou de ne pas dissoudre le silicium.

567. Silicium amorphe (1). — Pour obtenir cette variété, on chauffe au rouge sombre, dans un creuset en terre, un mélange de sodium coupé en morceaux et de fluorure double de silicium et de potassium (*hydrofluosilicate de potasse*).



Sous l'action de la chaleur, il se produit bientôt une réaction très vive; on retire alors le creuset du feu et on laisse refroidir. On obtient ainsi une masse brune qui est un mélange de silicium, de fluorures

de ferrocyanure de potassium, combinaison de cyanure de potassium et de cyanure ferreux, et c'est ce ferrocyanure qui, en présence du sulfate ferrique, donne le bleu de Prusse.

(1) On n'a pas d'analyses qui démontrent que le silicium amorphe soit un corps absolument pur.

de sodium et de potassium, de siliciure de sodium et d'un excès de fluorure double de silicium et de potassium. Cette masse est d'abord traitée par l'eau froide jusqu'à décomposition complète du siliciure de sodium, puis ensuite à l'eau chaude pour éliminer le fluorure double peu soluble dans l'eau froide. L'emploi de l'eau froide pour commencer le lavage a pour but d'éviter, autant que possible, l'altération du silicium par la solution alcaline (570) provenant de la décomposition du siliciure de sodium.

Le silicium amorphe s'obtient également en faisant passer de la vapeur de tétrachlorure de silicium sur du sodium contenu dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

568. *Silicium cristallisé.* — L'aluminium et le zinc fondus dissolvent le silicium comme le fer dissout le carbone et c'est en réduisant les combinaisons du silicium par le sodium, en présence de ces métaux, que l'on obtient le silicium cristallisé.

Le procédé le plus simple consiste à projeter, dans un creuset chauffé au rouge, un mélange de fluorure double de silicium et de potassium desséché, de sodium en morceaux et de zinc grenailé; on recouvre immédiatement ce mélange de fluorure double. La mise en liberté du silicium est annoncée par une vive réaction accompagnée d'un bruit strident; on continue à chauffer jusqu'à fusion complète, puis on laisse refroidir lentement. On sépare les cristaux de silicium en traitant la masse, d'abord par l'eau pour éliminer les fluorures solubles, puis par l'acide chlorhydrique qui dissout les métaux en excès, et enfin par l'acide fluorhydrique qui dissout la silice.

On obtient aussi le silicium cristallisé en faisant passer la vapeur de chlorure de silicium sur de l'aluminium fondu et chauffé au rouge blanc.

Enfin, on l'obtient encore en fondant un mélange d'aluminium et de fluorure double de silicium et de potassium dans un creuset chauffé vers 1000°. Les cristaux sont séparés par l'emploi successif des acides chlorhydrique et fluorhydrique (1).

(1) Les cristaux que l'on obtient par ce procédé n'ont pas exactement la même forme que ceux obtenus avec le zinc; ce dernier fournit des cristaux en aiguilles formées par des octaèdres allongés, tandis que l'aluminium donne des tables hexagonales aplaties. Deville avait désigné ce silicium sous le nom de silicium *graphitoïde* et le regardait comme constituant, vis-à-vis du silicium cristallisé octaédrique, ce que le graphite est au diamant. Mais une étude approfondie de ces cristaux a

569. Propriétés physiques. — Le silicium amorphe est une poudre brune, sans éclat. Sous cet état, il paraît infusible, parce que, quand on le chauffe à l'air, il se transforme superficiellement en silice qui, étant très peu fusible, empêche les particules fondues de s'agglomérer. On peut le fondre sous une couche de chlorure de sodium fondu, qui le préserve de l'oxydation.

Le silicium cristallisé est d'un gris de plomb avec éclat métallique. Sa densité est 2,49. Les cristaux de silicium sont moins durs que le diamant; mais ils le sont assez cependant pour rayer le verre.

La température de fusion du silicium est comprise entre celles de la fonte et de l'acier. Le silicium ne se volatilise qu'à la température élevée fournie par l'arc électrique. On constate aussi quelquefois un déplacement du silicium chauffé à haute température dans un courant gazeux; mais cette volatilisation *apparente* résulte de la formation et de la dissociation successive de composés siliciés.

570. Propriétés chimiques. — Le fluor se combine directement, à froid, au silicium amorphe ou cristallisé: la formation du fluorure de silicium a lieu avec incandescence. Avec les autres métalloïdes de la première famille, la combinaison ne se produit qu'au rouge naissant.

Le silicium amorphe, préparé à température aussi basse que possible, se combine à l'oxygène, à une température peu élevée, en donnant de la silice. Il devient beaucoup moins altérable s'il a été préalablement calciné. Les variétés cristallisées sont à peu près inoxydables, à moins que l'on ne fasse intervenir un alcali en même temps que l'oxygène: l'oxydation est alors favorisée par le dégagement de chaleur correspondant à la formation du silicate.

L'azote et le silicium forment, au rouge, des azotures.

À la température élevée que fournit l'arc électrique, le silicium se combine au carbone pour donner un composé très stable, le siliciure de carbone SiC.

Certains métaux, tels que le fer, le cuivre et le platine, forment, avec le silicium, des siliciures dont certains sont avantageusement utilisés aujourd'hui.

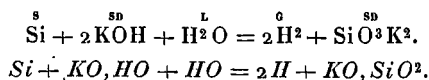
montré qu'il n'y avait pas lieu de conserver cette distinction. Dans ces deux variétés, on ne rencontre que les angles de l'octaèdre régulier; les cristaux en aiguilles sont des octaèdres réguliers, déformés par un allongement suivant l'axe ternaire (*fig. 2, III*) et les tables hexagonales résultent d'un aplatissement suivant le même axe (*fig. 2, II*).

L'acide fluorhydrique dissout à froid, avec dégagement d'hydrogène, le silicium amorphe non calciné.

L'acide chlorhydrique gazeux réagit, au rouge naissant, sur le silicium amorphe en donnant de l'hydrogène, du tétrachlorure de silicium et un corps liquide qui bout vers 35° et que l'eau décompose facilement (590). Ce composé répond à la formule SiHCl^3 et a été appelé *silicichloroforme*, pour rappeler son analogie de composition avec le chloroforme CHCl^3 . Les acides bromhydrique et iodhydrique gazeux agissent d'une manière analogue.

La plupart des acides sont sans action sur le silicium cristallisé; celui-ci n'est attaqué que par un mélange d'acides azotique et fluorhydrique, ou bien par l'acide fluorhydrique gazeux, mais alors à une température voisine du rouge.

Le silicium amorphe décompose les solutions alcalines avec dégagement d'hydrogène.

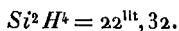
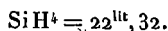


Dans les mêmes conditions, le silicium cristallisé n'est attaqué que très lentement.

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC L'HYDROGÈNE.

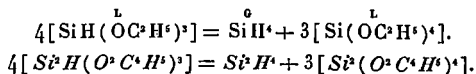
Le silicium ne forme avec l'hydrogène qu'une seule combinaison, le siliciure d'hydrogène.

SILICIURE D'HYDROGÈNE.



571. **Préparation.** — Le siliciure d'hydrogène s'obtient, mélangé d'hydrogène libre, en traitant le siliciure de magnésium par l'acide chlorhydrique.

MM. Friedel et Ladenburg l'ont obtenu à l'état de pureté en décomposant par le sodium l'hydrogène-triéthylate de silicium. Ce composé se dédouble en siliciure d'hydrogène et éther silicique; le sodium se retrouve inaltéré, et l'on ne sait comment il intervient dans cette réaction.

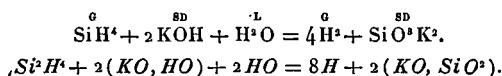


572. **Propriétés.** — Le siliciure d'hydrogène est un gaz incolore qui se décompose au rouge en silicium et hydrogène, dont le volume est double de celui du gaz décomposé.

Le gaz prend feu au contact du chlore en se transformant en acide chlorhydrique et chlorure de silicium.

Le siliciure d'hydrogène est combustible; il donne, en brûlant, de l'eau et des fumées blanches de silice qui forment dans l'air des couronnes semblables à celles que donne le phosphure d'hydrogène. Avec le gaz pur, l'inflammation se produit spontanément à partir de 100°, mais peut être obtenue à la température ordinaire, si l'on diminue la pression du gaz, ou, ce qui revient au même, si l'on mélange le gaz avec de l'hydrogène; aussi le gaz obtenu avec le siliciure de magnésium est-il spontanément inflammable. Ces particularités sont analogues à celles que nous avons déjà signalées pour le phosphure d'hydrogène (407).

Les solutions alcalines décomposent ce gaz avec formation d'hydrogène et d'un silicate.



COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LE FLUOR, LE CHLORE, LE BROME ET L'IODE.

Avec le fluor, le silicium ne donne qu'un seul composé qui soit bien connu :

Le tétrafluorure de silicium $SiFl^4$ $SiFl^2$.

Le chlore forme deux chlorures :

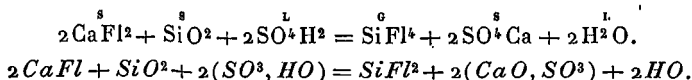
Le tétrachlorure de silicium $SiCl^4$ $SiCl^2$.
Le sesquichlorure de silicium Si^2Cl^6 . Si^2Cl^3 .

Enfin le brome et l'iode donnent chacun deux composés correspondant aux chlorures.

FLUORURE DE SILICIUM.



573. Préparation. — On prépare ce gaz en chauffant, dans un ballon, un mélange de fluorure de calcium, de sable et d'acide sulfurique concentré.

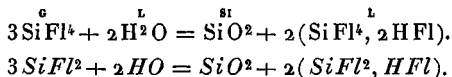


Il faut avoir soin d'employer un excès d'acide sulfurique de façon à absorber l'eau qui se produit dans la réaction et éviter ainsi la décomposition du gaz.

574. Propriétés. — Le fluorure de silicium est un gaz incolore, d'une odeur suffocante. Sa densité est 3,57. Il se liquéfie à -100° en un liquide incolore, qui se solidifie à -102° .

Le silicium, chauffé dans un courant de fluorure de silicium, subit, comme dans le chlorure, une volatilisation apparente (580) qui résulte de la formation et de la dissociation successive d'un sous-fluorure de silicium.

Au contact de l'air humide, il répand d'épaisses fumées dues à sa décomposition par l'eau en silice et acide hydrofluosilicique.



Le fluorure de silicium n'attaque pas le verre.

575. Acide hydrofluosilicique, $\text{SiFl}^4, 2\text{HFl}$ ou $\text{SiFl}^2, \text{HFl}$.

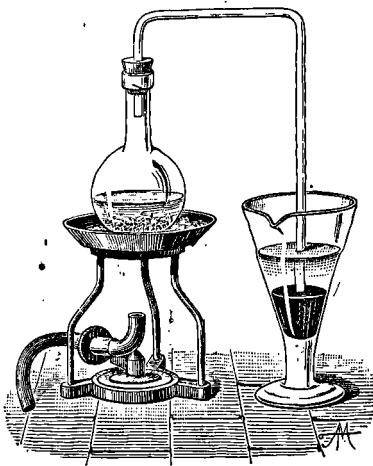
— On donne ce nom à une combinaison de fluorure de silicium et d'acide fluorhydrique que l'on obtient en décomposant par l'eau le fluorure de silicium. Pour éviter que le tube qui amène le gaz dans l'eau ne se bouche par suite du dépôt de silice gélatineuse, on plonge dans le mercure l'extrémité du tube abducteur (*fig. 91*) ; le contact du gaz et de l'eau n'a plus lieu alors que par la surface du métal.

Quand le liquide est pris en masse, on sépare la silice par filtration sur un linge et l'on évapore le liquide clair jusqu'à ce qu'il commence à émettre des fumées blanches ; on ne peut pas aller plus loin parce que l'acide se dédouble alors en acide fluorhydrique et fluorure de silicium.

On peut obtenir un hydrate cristallisé d'acide hydrofluosilicique, $\text{SiFl}^4, 2\text{HFl} + 2\text{H}^2\text{O}$ fusible à 19° , en faisant arriver le fluorure de silicium dans une solution concentrée d'acide fluorhydrique.

Chauffé avec de la silice, l'acide hydrofluosilicique donne du fluorure de silicium et de l'eau, par une réaction inverse de celle qui l'a produit.

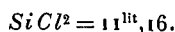
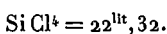
Fig. 91.



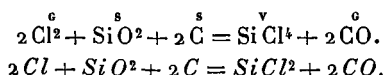
Cet acide forme, avec la potasse, un sel insoluble (fluorure double de silicium et de potassium); le précipité est gélatineux et transparent, de sorte qu'il est difficile de l'apercevoir dans le liquide où on l'a formé, surtout si ce dernier est étendu. La formation de ce précipité est utilisée pour caractériser soit l'acide hydrofluosilicique, soit la potasse, dont la plupart des sels sont solubles.

L'acide hydrofluosilicique est employé pour le durcissement du plâtre et des pierres tendres.

TÉTRACHLORURE DE SILICIUM.



576. Préparation. — On prépare le chlorure de silicium en faisant arriver un courant de chlore bien sec sur un mélange de silice et de charbon chauffé au rouge.

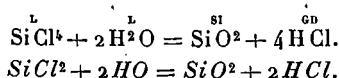


Pour obtenir un mélange très intime de silice et de charbon, on mêle de la silice précipitée avec du noir de fumée et l'on ajoute assez d'huile pour faire une pâte consistante; cette pâte est chauffée au rouge pour décomposer l'huile. La masse obtenue est concassée et introduite dans une cornue en grès tubulée, où l'on fait arriver un courant de chlore. On recueille le chlorure dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant.

Le liquide jaune que l'on obtient ainsi renferme en dissolution du chlore et du chlorure ferrique; on le purifie en l'agitant avec du mercure qui absorbe le chlore, puis en le distillant.

577. Propriétés. — Le tétrachlorure de silicium est un liquide incolore, dont la densité est 1,52. Il bout à 59°; sa densité de vapeur est 5,94.

A l'air humide, il répand d'épaisses fumées dues à sa décomposition en silice et acide chlorhydrique.



La silice que l'on obtient ainsi ne se précipite pas toujours; elle reste partiellement ou totalement dissoute dans l'acide chlorhydrique qui se produit simultanément.

En faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange d'oxygène et de vapeur de chlorure de silicium, on obtient une série d'oxychlorures SiO_2 , 3SiCl^4 ; 3SiO_2 , 5SiCl^4 ; etc.

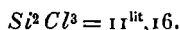
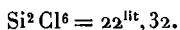
578. Composition. — Pour déterminer la composition du chlorure de silicium, Dumas en pesa un poids p dans une ampoule de verre, qu'il ferma à la lampe et qu'il introduisit dans un flacon renfermant une assez grande quantité d'eau acidulée par l'acide azotique.

Le flacon fut agité pour briser l'ampoule et, après décomposition complète, on ajouta de l'azotate d'argent. Le chlorure d'argent précipité fut séparé par filtration, séché et pesé ⁽¹⁾. Son poids fit connaître le poids p' de chlore contenu dans le poids p de chlorure de silicium; $p - p'$ était le poids du silicium. Dumas trouva ainsi, pour le rapport de ces deux quantités,

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{28}{4 \times 35,5}$$

La formule du chlorure de silicium est donc SiCl^4 .

SESQUICHLORURE DE SILICIUM.



579. Préparation. — On l'obtient en faisant passer un courant de vapeur de tétrachlorure de silicium sur du silicium chauffé vers 1300° . On le sépare de l'excès de tétrachlorure par distillations fractionnées.

580. Propriétés. — Le sesquichlorure de silicium est un liquide incolore, très mobile, dont la densité est 1,58. Il se solidifie à -14° en grandes lames cristallines et entre en ébullition vers 146° . Sa densité de vapeur est 9,7.

Ce chlorure est le premier composé pour lequel on ait constaté l'existence d'un maximum de dissociation. La dissociation commence vers 350° , elle s'accroît au fur et à mesure que la température s'élève, et, à 800° , la décomposition est presque totale; puis, si l'on a opéré dans un vase clos, le silicium et le tétrachlorure se recombinaient par une nouvelle élévation de température et, à 1300° , le composé possède à peu près la même stabilité qu'à la température ordinaire. Le sesquichlorure de silicium peut donc prendre naissance à une température supérieure à celle à laquelle il subit une décomposition complète. Ce fait singulier, découvert par MM. Troost et Hautefeuille, explique la vaporisation apparente du silicium pendant la préparation du sesquichlorure; elle résulte de la formation de ce chlorure à température élevée et de sa dissociation dans les parties froides du tube.

(1) Dumas s'est assuré que, dans ces conditions, il ne se précipitait pas de silice avec le chlorure d'argent.

La vapeur de ce chlorure s'enflamme spontanément lorsqu'on la chauffe fortement au contact de l'air.

Ce chlorure est, comme le précédent, décomposé par l'eau (591).

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE.

On ne connaît qu'un seul composé formé exclusivement de silicium et d'oxygène : c'est l'anhydride silicique ou silice.

ANHYDRIDE SILICIQUE.



581. **État naturel.** — La silice est un des corps les plus répandus dans la Nature, tant à l'état libre qu'à l'état de combinaison.

A l'état libre, on la rencontre souvent cristallisée en prismes hexagonaux terminés par des pyramides à six faces (*fig. 4, II*); elle constitue alors le *crystal de roche*, dont les principales variétés sont le *quartz hyalin*, incolore et limpide; le *quartz enfumé*, coloré en brun; l'*améthyste*, colorée en violet. Une variété dimorphique de silice cristallisée est la *tridymite*, qui forme des tables hexagonales groupées par trois et appartenant au système orthorhombique. La *cornaline*, l'*agate*, l'*onyx* sont des variétés qui doivent leur coloration à différents oxydes métalliques. Le *silex*, le *grès*, le *sable*, la *Pierre meulière* constituent des variétés beaucoup moins pures qui renferment de l'alumine et de l'oxyde de fer.

L'*opale* est de la silice hydratée, non susceptible de cristallisation.

La silice amorphe se rencontre dans les eaux naturelles, où elle est dissoute à la faveur de l'acide carbonique; elle est surtout abondante dans les jets d'eau chaude qui constituent les *geysers* d'Islande.

On trouve aussi de la silice dans le règne végétal et le règne animal : c'est elle qui donne à la tige des céréales une assez grande consistance.

Combinée avec les bases, la silice forme de nombreux silicates dont les plus importants sont : l'*argile* (silicate d'aluminium hydraté); les *feldspaths* (silicates doubles d'aluminium et de métaux alcalins); les *micas*, etc.

582. **Préparation.** — Le meilleur procédé pour obtenir de l'anhydride silicique pur consiste à décomposer par l'eau le fluorure de silicium (574). La silice gélatineuse ainsi obtenue est lavée à l'eau, séchée et calcinée au rouge.

On obtient plus rapidement le même composé, mais dans un état de pureté un peu moindre, en décomposant par l'acide chlorhydrique une solution de silicate de sodium (1). Le précipité gélatineux est

(1) Ce silicate s'obtient en chauffant au rouge un mélange de carbonate de sodium et de sable, de silex ou de verre pilé; après refroidissement, la masse pulvérisée est reprise par l'eau bouillante, qui dissout le silicate de sodium : cette solution est souvent appelée *liqueur des cailloux*.

ensuite lavé, séché et calciné. On reprend alors la masse par l'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre l'oxyde de fer qui accompagne la silice, et on lave de nouveau à l'eau.

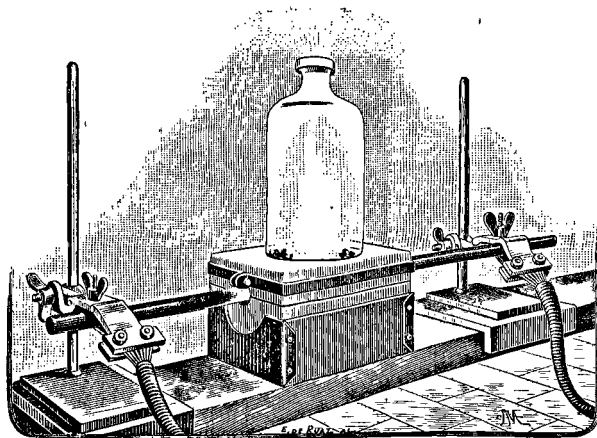
583. *Reproduction de la silice cristallisée.* — De Senarmont a reproduit artificiellement le quartz en chauffant en tubes scellés, avec du réalgar (444), une solution aqueuse de silicate et de carbonate acide de sodium. Le sulfure d'arsenic met en liberté l'anhydride carbonique, lequel déplace, à son tour, la silice, et, si la température est suffisamment élevée, celle-ci se dépose anhydre et cristallisée.

MM. Friedel et Sarasin ont obtenu la silice sous forme de quartz et de tridymite, en chauffant à haute température, dans des tubes fermés et résistants, un mélange de silice et d'alumine avec un peu d'eau et un excès de silicate de potassium.

584. **Propriétés physiques.** — La silice cristallisée, incolore lorsqu'elle est pure, est un corps dur qui raye le verre. Sa densité est 2,6; mais, par une calcination prolongée, cette densité diminue et devient égale à 2,2.

La silice amorphe et anhydre est une poudre blanche insoluble dans l'eau.

Fig. 92.

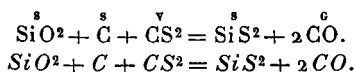


Ces deux variétés peuvent être fondues au moyen du chalumeau oxyhydrique; après refroidissement, on retrouve la silice sous forme d'un verre transparent. La silice se volatilise rapidement à la température que donne un arc électrique fourni par un courant de 100^{amp} et 55^volts. M. Moissan a mis cette volatilisation en évidence en pratiquant, dans le couvercle d'un four électrique (*fig. 92*), une ouverture

qu'il recouvre d'une cloche de verre; la silice vient se condenser sur les parois de la cloche sous forme de flocons neigeux.

585. Propriétés chimiques. — Parmi les métalloïdes le carbone et le bore sont les seuls qui décomposent la silice. Avec le carbone, la réduction s'effectue dans le creuset du four électrique et le silicium s'unit au carbone en excès pour donner du siliciure de carbone (570). Ce siliciure est en cristaux incolores d'une dureté assez grande pour rayer le rubis (1).

A la température du rouge, la silice peut être décomposée par l'action simultanée de deux métalloïdes, dont l'un se combine à l'oxygène et l'autre au silicium : ainsi le chlore et le brome réagissent sur un mélange de silice et de charbon pour donner de l'oxyde de carbone et du chlorure (576) ou du bromure de silicium. De même, on obtient du sulfure de silicium par l'action de la vapeur de soufre ou de sulfure de carbone sur un mélange de silice et de charbon.



L'azote paraît donner, dans les mêmes conditions, de l'azoture de silicium.

Les métaux alcalins réduisent partiellement la silice avec mise en liberté de silicium et formation d'un silicate. A une température très élevée et en présence du charbon, d'autres métaux, comme le fer, le cuivre, le platine, donnent naissance à des siliciures métalliques.

Tous les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique, sont sans action sur l'anhydride silicique.

La silice possède la curieuse propriété de se combiner à l'anhydride phosphorique pour donner un composé $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$, le *phosphate de silice*, que l'on obtient en chauffant au rouge de la silice avec l'acide métaphosphorique.

Les solutions alcalines concentrées transforment, à chaud, la silice en silicate, mais l'action est très lente avec la silice cristallisée; pour obtenir la transformation de cette variété, il faut la chauffer au rouge avec de la potasse ou un carbonate alcalin.

(1) On a découvert récemment, en Amérique, un corps qui rayer le rubis et que l'on utilise pour le polissage de la plupart des pierres précieuses. Cette substance, désignée sous le nom de *carborundum*, s'obtient en soumettant à l'action de l'arc électrique un mélange de sable siliceux et de charbon; elle est riche en siliciure de carbone cristallisé.

586. **Hydrates siliciques.** — La silice semble former de nombreux hydrates, mais ils sont peu stables et assez mal définis.

La silice gélatineuse, provenant de la décomposition du fluorure de silicium par l'eau ou d'un silicate alcalin par l'acide chlorhydrique, est un hydrate qui, après dessiccation dans le vide, correspond sensiblement à la formule $3\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

Cet hydrate, chauffé à 120° , perd à peu près la moitié de son eau et se transforme en un nouvel hydrate ayant une composition voisine de celle indiquée par la formule $3\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$.

Le mieux défini de ces hydrates paraît être le corps dur et transparent que donne l'éther silicique lorsqu'on l'abandonne à l'air humide; sa formule est $\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$.

Tous ces hydrates, chauffés au rouge, se transforment en anhydride silicique.

La silice gélatineuse est légèrement soluble dans l'eau pure et dans les acides étendus; aussi, quand on verse une solution étendue de silicate de sodium dans un excès d'acide chlorhydrique étendu, on n'obtient pas de précipité. Si l'on évapore à siccité le liquide ainsi obtenu, à un certain moment le liquide se prend en gelée et, en chauffant le résidu jusqu'au rouge, on obtient de l'anhydride silicique, insoluble dans les acides.

La solution chlorhydrique de silice peut servir à préparer une solution aqueuse de silice : il suffit de la soumettre à la *dialyse* (1). On place ce liquide dans un dialyseur et, au bout de trois ou quatre jours, l'acide chlorhydrique et le chlorure de sodium se trouvent dans le vase extérieur, tandis qu'il reste dans le vase intérieur une solution aqueuse de silice.

Cette solution est limpide et incolore, mais ne peut être conservée indéfiniment : au bout de quelque temps elle devient opaline et se *coagule* en une gelée transparente. Les solutions sont d'autant plus stables qu'elles sont plus étendues; la chaleur favorise leur coagulation; l'addition de petites quantités de chlorure de sodium ou d'un carbonate alcalin la détermine rapidement.

587. **Composition.** — Elle se déduit de celle du tétrachlorure de silicium (578) et de la décomposition de ce corps par l'eau avec formation exclusive de silice et d'acide chlorhydrique. En raisonnant comme nous l'avons fait pour l'acide phosphorique (424), on voit que, le chlorure de silicium étant formé de 28 de silicium et de $4 \times 35,5$ de chlore, l'anhydride silicique résulte de la combinaison de 28 de silicium avec 2×16 d'oxygène.

(1) Graham a donné ce nom à la séparation de deux substances basée sur leur inégale diffusibilité à travers une membrane poreuse. Une telle membrane se laisse facilement traverser par les substances cristallisables ou *crystalloïdes*, tandis qu'elle arrête presque totalement les substances incristallisables ou *colloïdes*, comme la silice gélatineuse, les gommes, l'albumine, etc. Le *dialyseur* est un cylindre de verre, fermé au bas par une feuille de parchemin, et plongé dans un cristalliseur plein d'eau.

588. **Caractères de la silice et des silicates.** — La silice et les silicates chauffés avec du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique laissent dégager du fluorure de silicium qui, au contact de l'eau, donne de la silice gélatineuse.

En chauffant au rouge de la silice ou un silicate avec du carbonate de sodium, et en reprenant la masse par l'eau bouillante, on a une solution de silicate alcalin d'où l'acide chlorhydrique précipite de la silice gélatineuse facilement soluble dans les alcalis.

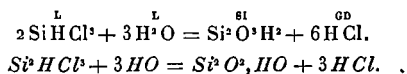
589. **Usages.** — Les applications de la silice sont nombreuses : le quartz (quartz hyalin, améthyste, œil-de-chat, onyx, opale) est utilisé comme objet d'ornement; le quartz hyalin est employé à la construction de certains instruments d'optique; l'agate, en raison de sa dureté, sert à faire des mortiers et des brunissoirs.

Le sable est une matière première indispensable pour la fabrication du verre, de la porcelaine et de la faïence.

Les usages que l'on fait de la pierre meulière pour la construction, du sable pour la préparation des mortiers, du grès pour le pavage, du tripoli comme poudre à polir, sont trop connus pour qu'il soit nécessaire d'y insister.

COMBINAISONS DE SILICIUM, D'HYDROGÈNE ET D'OXYGÈNE.

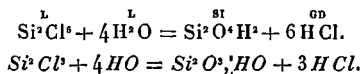
590. **Anhydride siliciformique**, $\text{Si}^2\text{O}^3\text{H}^2$ ou $\text{Si}^2\text{O}^2, \text{HO}$. — Ce composé, que l'on désigne quelquefois sous le nom de *protoxyde de silicium hydraté*, s'obtient en décomposant le silicichloroforme (570) par de l'eau refroidie à 0°.



C'est un corps solide blanc peu stable, surtout lorsqu'il est humide; l'eau le transforme lentement en silice avec dégagement d'hydrogène. Ce dédoublement a permis d'en fixer la composition.

Lorsqu'on le chauffe à l'air il s'enflamme spontanément et se transforme en silice et vapeur d'eau.

591. **Hydrate silicioxalique**, $\text{Si}^2\text{O}^4\text{H}^2$ ou $\text{Si}^2\text{O}^3, \text{HO}$. — L'hydrate silicioxalique ou *sesquioxyde de silicium hydraté* s'obtient en décomposant le sesquichlorure de silicium par de l'eau refroidie à 0°.



C'est un corps solide blanc, que la chaleur décompose avec incandescence en silice et hydrogène. L'eau et les alcalis le dédoublent de la même manière.



BORE.

B.

B.

Poids atomique..... 11 Équivalent..... 11

Historique. — Gay-Lussac et Thenard, en réduisant l'anhydride borique par le sodium et traitant le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique étendu, avaient obtenu, en 1808, une poudre verdâtre qu'ils désignèrent sous le nom de *bore amorphe*.

L'analyse de ce produit, effectuée en 1892 par M. Moissan, a montré que ce n'était pas du bore pur. Quand on fait réagir un métal alcalin sur l'anhydride borique, la réaction se fait avec un grand dégagement de chaleur et, par suite de l'élévation de température qui en résulte, la majeure partie du bore mis en liberté se combine à l'excès de métal alcalin et au vase dans lequel s'effectue la réaction. Lorsqu'on reprend ensuite la masse par l'eau et l'acide chlorhydrique on obtient, après dessiccation, un mélange de bore, de borures de sodium, de borure de fer, de borure d'hydrogène et d'azoture de bore.

En 1857, H. Sainte-Claire Deville et Wöhler obtinrent, par réduction de l'anhydride borique au moyen de l'aluminium, un nouveau corps qui se présentait en cristaux tantôt noirs, tantôt jaunes ou bruns. Les deux Savants reconnurent bientôt que ces différents échantillons renfermaient toujours du carbone et de l'aluminium, mais ils regardaient la présence de ces corps comme *accidentelle* et décrivirent les cristaux obtenus sous le nom de *bore adamantin* ou *cristallisé*. Les recherches de Hampe et celles plus récentes de M. Joly ont établi que l'aluminium et le carbone sont des éléments *essentiels* des cristaux de Sainte-Claire Deville et Wöhler. Les conclusions de M. Joly sont les suivantes :

Parmi les produits de réduction de l'anhydride borique par l'aluminium en présence du charbon, on trouve :

1° Le borure AlB^2 en lamelles hexagonales jaune d'or, non transparentes, à éclat métallique;

2° Le borure AlB^{12} en grands cristaux lamellaires noirs;

3° Des cristaux quadratiques au bel éclat adamantin, renfermant du carbone et de l'aluminium;

4° Un ou plusieurs borures de carbone provenant de la transformation, à température élevée, des produits précédents par le charbon et l'anhydride borique en excès.

592. Préparation du bore amorphe. — La méthode de M. Moissan, pour obtenir le bore pur, consiste à réduire l'anhydride borique par le magnésium.

G. ET C.

29

On mélange intimement du magnésium en poudre (1) avec trois fois le poids d'anhydride borique qu'il serait susceptible de réduire. L'anhydride borique doit être parfaitement sec et pur, c'est-à-dire exempt de soude, de chaux et de silice, qui en sont les impuretés ordinaires. Le mélange est introduit dans un creuset en terre que l'on chauffe rapidement au rouge vif. La réaction se produit bientôt avec un grand dégagement de chaleur; on attend quelques minutes et on laisse refroidir.

On trouve au fond du creuset un culot présentant extérieurement une couleur noire, au centre une couleur marron et traversé dans toute la masse par des cristaux blancs de borate de magnésium. C'est la partie marron qui renferme le bore; elle est formée par un mélange de bore, de borate et de borures de magnésium et par de l'anhydride borique non réduit. On pulvérise cette masse et on la fait bouillir avec un grand excès d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique pour dissoudre tout l'acide borique; l'un des borures de magnésium se trouve en même temps décomposé avec dégagement d'hydrogène et de borure d'hydrogène (2). La masse est ensuite traitée à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique bouillant pour enlever le borate de magnésium. Le nouveau résidu est enfin soumis à l'ébullition, dans un alambic de platine, avec de l'acide fluorhydrique moyennement concentré; ce dernier élimine la silice provenant de l'attaque du creuset. Le résidu pulvérulent, séparé par décantation et lavé à l'eau, est alors séché d'abord sur des plaques de porcelaine poreuse, puis ensuite dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

On obtient ainsi une poudre marron qui ne renferme plus que de petites quantités d'un borure de magnésium indécomposable par l'eau et les acides. Pour éliminer complètement ce composé, il faut soumettre le produit à une nouvelle calcination avec un grand excès d'anhydride borique. On recommence la série des lavages précédemment indiqués et le nouveau résidu, après dessiccation, constitue le bore amorphe pur.

Pour éviter la formation d'une petite quantité d'azoture de bore, il faut placer le creuset dans lequel on effectue la calcination au

(1) Le magnésium en poudre, que l'on vend dans le commerce pour les expériences photographiques, renferme souvent des parcelles de fer; il faut l'en débarrasser au moyen d'un aimant.

(2) Un certain nombre de réactions fournissent des gaz renfermant du bore et de l'hydrogène, mais on n'a pas encore isolé de combinaison définie de ces deux éléments.

milieu d'un mélange tassé de charbon et d'anhydride titanique, contenu dans un creuset plus grand entourant le premier.

593. Propriétés physiques. — Le bore amorphe est une poudre marron. On n'a pas réussi à le fondre, même dans l'arc électrique. Sa densité est égale à 2,45. Il est insoluble dans tous les liquides.

594. Propriétés chimiques. — Le bore s'enflamme au contact du fluor et du chlore en donnant du fluorure ou du chlorure de bore; il se combine de même au brome, mais l'iode ne paraît pas se combiner directement avec lui.

Le bore se combine à l'oxygène avec dégagement de chaleur et de lumière. L'oxydation est rarement complète parce que l'anhydride borique peu volatil préserve le reste de la matière de l'action de l'oxygène. Au rouge, le bore brûle dans la vapeur de soufre en donnant le sulfure B^2S^3 .

A une température très élevée, le bore se combine avec l'azote, pour former l'azoture de bore BAz .

Les acides fluorhydrique et chlorhydrique secs sont décomposés, à température élevée, par le bore avec mise en liberté d'hydrogène. Les solutions d'acides chlorhydrique et fluorhydrique sont sans action, même à chaud.

Doué d'une grande affinité pour l'oxygène, le bore décompose, à une température plus ou moins élevée, la plupart des composés oxygénés.

Le bore donne avec la vapeur d'eau, à la température du rouge, un dégagement d'hydrogène.

Les acides sulfurique et azotique transforment le bore en acide borique, sous l'influence de la chaleur.

Chauffé au rouge vif dans un courant de protoxyde ou de bioxyde d'azote, le bore donne un mélange d'anhydride borique et d'azoture de bore. Si la température est suffisamment élevée, ces réductions peuvent se produire avec incandescence.

L'anhydride phosphorique, à la température de 800° , et la silice fondue sont réduits par le bore.

Le bore réduit de même un grand nombre d'oxydes et de sels métalliques. Il suffit de chauffer légèrement un mélange de bore et d'oxyde de cuivre ou d'oxyde de plomb pour obtenir cette réduction. Le sulfate de potassium fondu est réduit au rouge sombre et transformé en sulfure avec incandescence. Enfin, si l'on fait fondre

du chlorate de potassium dans un tube de verre et que l'on y projette du bore, l'oxydation est accompagnée de la production d'une lumière éblouissante.

595. Bore cristallisé de Deville et Wöhler. — C'est le produit de la réduction de l'anhydride borique par l'aluminium. Le mélange des deux corps est chauffé à une température très élevée dans un creuset en charbon de cornue; pour préserver la masse fondue de l'action de l'azote et de l'oxygène de l'air, ce creuset est placé dans un second creuset de plombagine, et l'intervalle laissé entre les deux est rempli de charbon en poudre. Quand la réaction est terminée, on laisse refroidir, puis on traite la masse par une solution chaude et concentrée de soude qui dissout l'aluminium, l'alumine et l'anhydride borique. On lave ensuite le résidu à l'acide chlorhydrique qui enlève le fer et l'on traite enfin par un mélange d'acides azotique et fluorhydrique qui dissout le silicium sans attaquer le bore.

Le résidu est formé par le mélange des cristaux dont nous avons parlé précédemment. Ils sont durs, rayent le corindon (alumine cristallisée) et peuvent polir le diamant.

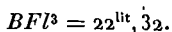
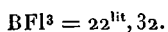
Le chlore les transforme au rouge en chlorure de bore.

L'oxygène et l'air les attaquent à une température excessivement élevée, mais l'oxyde qui se dépose à la surface les préserve bientôt d'une action ultérieure.

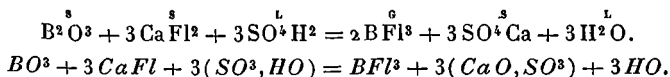
COMBINAISONS DU BORE AVEC LE FLUOR, LE CHLORE, LE BROME ET L'IODE.

Avec chacun de ces métalloïdes le bore ne forme qu'une seule combinaison.

FLUORURE DE BORE.



596. Préparation. — On obtient ce composé en chauffant, dans un ballon de verre, un mélange d'anhydride borique, de fluorure de calcium et d'un excès d'acide sulfurique concentré.



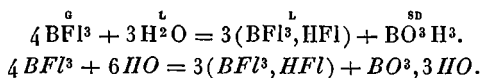
Le gaz, ainsi préparé, renferme du fluorure de silicium provenant de l'attaque du verre par l'acide fluorhydrique; pour l'avoir pur, il faut effectuer la décomposition dans un vase de platine, et employer du fluorure exempt de silice. Le gaz est recueilli sur le mercure.

597. Propriétés. — Le fluorure de bore est un gaz incolore, d'une odeur pénétrante. Sa densité est 2, 31.

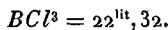
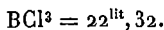
Les métaux alcalins décomposent au rouge le fluorure de bore avec mise en liberté de bore et formation d'un hydrofluoborate.

La propriété saillante du fluorure de bore est son avidité pour l'eau; au contact de l'air humide, il répand d'épaisses fumées dues à la formation d'acide borique. Vis-à-vis de certaines substances organiques, le fluorure de bore se comporte comme l'acide sulfurique: il les déshydrate; ainsi, un morceau de papier noircit aussitôt qu'on l'introduit dans une éprouvette remplie de ce gaz.

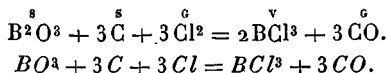
L'eau dissout de 700 à 800 fois son volume de fluorure de bore. Quand la saturation est effectuée à basse température, on obtient un liquide fumant à l'air, de consistance sirupeuse, qui correspond à peu près à la formule $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$; ce liquide a reçu le nom d'acide *fluoborique*; mais l'existence de ce composé n'est pas parfaitement démontrée. En tout cas, si l'on ajoute de l'eau à ce liquide saturé, il se dépose de l'acide borique et le liquide retient en dissolution une combinaison d'acide fluorhydrique et de fluorure de bore, l'acide *hydrofluoborique*.



CHLORURE DE BORE.



598. **Préparation.** — Ce composé se prépare par un procédé semblable à celui que l'on emploie pour le chlorure de silicium: on traite par le chlore un mélange d'anhydride borique et de charbon.

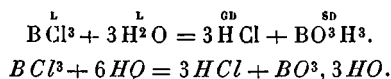


On condense le chlorure en faisant passer les produits de la réaction dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant; seulement, comme le chlorure de bore bout à basse température, l'oxyde de carbone entraîne toujours une certaine quantité de chlorure et la condensation est assez difficile. Pour cette raison, l'on préfère souvent préparer ce chlorure en faisant passer un courant de chlore sec sur du bore amorphe légèrement chauffé.

Le liquide jaune obtenu par l'un ou l'autre procédé est purifié par agitation avec du mercure qui absorbe le chlore, puis par une distillation qui permet de séparer le chlorure ferrique.

599. **Propriétés.** — Le chlorure de bore est un liquide incolore, très mobile, dont la densité est 1,35. Il bout à 17°; sa densité de vapeur est 4,065.

Le chlorure de bore répand d'épaisses fumées lorsqu'il est au contact de l'air humide; l'eau donne, en effet, avec lui, de l'acide chlorhydrique et de l'acide borique.



600. **Composition.** — Elle a été déterminée par Wöhler et Deville de la même manière que celle du chlorure de silicium, c'est-à-dire en décomposant un poids connu de chlorure par l'eau et précipitant l'acide chlorhydrique au moyen de l'azotate d'argent. En désignant par p le poids du chlorure de bore, par p' celui du chlore contenu dans le chlorure d'argent précipité, Wöhler et Deville ont trouvé

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{11}{3 \times 35,5}.$$

La formule du chlorure de bore est donc BCl^{L} .

COMBINAISON DU BORE AVEC L'OXYGÈNE.

Ces deux métalloïdes ne forment qu'un seul composé :

L'anhydride borique..... $\text{B}^{\text{S}}\text{O}^{\text{S}}$ BO^{SD} .

A celui-ci se rattache un composé, renfermant en outre de l'hydrogène :

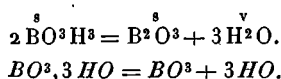
L'acide borique..... $\text{BO}^{\text{SD}}\text{H}^{\text{SD}}$ $\text{BO}^{\text{SD}}, 3\text{HO}$.

ANHYDRIDE BORIQUE.

$\text{B}^{\text{S}}\text{O}^{\text{S}}$.

BO^{SD} .

601. **Préparation.** — On obtient l'anhydride borique en chauffant au rouge l'acide borique.



602. **Propriétés physiques.** — L'anhydride borique est une masse vitreuse incolore. Soumis à l'action de la chaleur, il fond en prenant l'état pâteux comme le verre. De même que ce dernier, il

est susceptible de subir la trempe (1), et cela d'une manière très marquée. Si l'on coule de l'anhydride borique fondu sur une plaque métallique froide, on obtient des plaques dont la face inférieure est trempée et, par suite, plus dilatée que la face supérieure, pour laquelle le refroidissement a été plus lent; il en résulte une flexion de ces plaques, qui est souvent assez grande pour en déterminer la rupture et la projection en éclats.

L'anhydride borique se volatilise lentement au rouge vif : cette propriété, ainsi que celle qu'il possède de dissoudre un grand nombre d'oxydes métalliques, a été utilisée par Ebelsen pour reproduire des oxydes cristallisés; en chauffant dans un four à porcelaine de l'alumine et de l'anhydride borique, il a pu reproduire le corindon naturel.

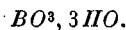
603. Propriétés chimiques. — L'anhydride borique est un corps très hygroscopique : abandonné à l'air humide, il se dévitrifie peu à peu en s'hydratant; l'hydratation est plus rapide si l'anhydride est pulvérisé.

Le carbone est le seul métalloïde qui paraisse susceptible de réduire l'anhydride borique à la température fournie par l'arc électrique, mais, comme pour la silice (585), le mélange d'anhydride borique et de charbon est transformé, au rouge, en chlorure de bore par le chlore, en bromure par le brome, en azoture par l'azote, en sulfure par le sulfure de carbone.

Un certain nombre de métaux tels que le potassium, le sodium, le magnésium réduisent l'anhydride borique.

Parmi les hydracides, il n'y a que l'acide fluorhydrique qui l'attaque : il se forme du fluorure de bore et de l'eau.

ACIDE BORIQUE.



Historique. — L'acide borique a été isolé, en 1702, par Homberg, qui l'obtint en faisant agir un acide sur le borax.

(1) On dit qu'un corps a été *trempe* lorsque, après avoir été chauffé, il est brusquement refroidi. L'expérience prouve qu'un corps trempé reste dans un état de dilatation plus grand que si le refroidissement s'était opéré avec lenteur; les faces planes d'un prisme de verre deviennent convexes par la trempe.

Les effets de la trempe disparaissent généralement par le *recuit*, opération qui consiste à chauffer le corps trempé et à le laisser ensuite refroidir lentement.

604. **État naturel.** — L'acide borique se rencontre à l'état libre dans les jets de vapeur qui se dégagent du sol dans certaines régions volcaniques et que l'on désigne en Toscane sous le nom de *soffioni*. On le trouve à l'état de tétraborate de sodium ou *borax* ($B^4O^7Na^2 + 10H^2O$) au Thibet et en Californie; ce borate brut porte, dans le commerce, le nom de *tinkal*. Enfin on rencontre en Asie Mineure un borate de calcium ($B^3O^{15}Ca^3 + 6H^2O$), qui sert aujourd'hui à préparer l'acide borique.

605. **Préparation.** — L'acide borique est un produit industriel dont les deux sources principales sont actuellement les *soffioni* de la Toscane et le borate de calcium de l'Asie Mineure.

606. *Exploitation des soffioni.* — Les vapeurs qui forment ces jets gazeux ont une température de 90° à 120° et ne renferment que des traces d'acide borique. Pour en retirer cet acide, on construit des bassins en maçonnerie, appelés *lagoni*, autour des crevasses qui donnent issue aux vapeurs, et l'on fait arriver dans ces lagoni de l'eau venant d'une source quelconque. Un certain nombre de lagoni sont échelonnés sur le flanc d'une colline, de manière que le liquide puisse couler de lui-même dans les appareils situés plus bas et où se continue l'exploitation.

Les vapeurs, en traversant l'eau froide du lagone, y abandonnent l'acide borique, puis, peu à peu, la température du liquide est portée à l'ébullition et la saturation ne peut alors être poussée plus loin, parce que la vapeur d'eau entraîne l'acide borique.

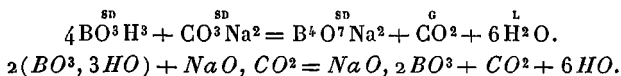
L'eau des lagoni tient en suspension des matières boueuses, et, avant de la soumettre à l'évaporation, il est nécessaire de la laisser séjourner quelque temps dans des réservoirs en maçonnerie où les boues se déposent. De ces *clarificateurs*, la solution s'écoule lentement sur une longue plaque de plomb (80^m environ) légèrement inclinée et présentant des cannelures destinées à augmenter encore la surface d'évaporation (1). Cette plaque est disposée sur des traverses en fer au-dessus d'une chambre en maçonnerie où viennent déboucher des *soffioni*, qui fournissent la chaleur nécessaire à l'évaporation.

Du point le plus bas de la plaque métallique, le liquide tombe dans une chaudière rectangulaire chauffée également par des *soffioni* trop peu importants pour être exploités; la concentration s'y continue

(1) La température de la plaque ne dépasse pas 50° à 60°; on évite ainsi l'entraînement de l'acide par la vapeur d'eau, qui est très notable au-dessus de cette température. Cette disposition permet d'évaporer jusqu'à 20000 litres d'eau par vingt-quatre heures.

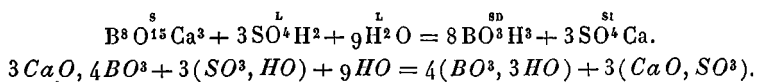
jusqu'à 10°B. On envoie alors la solution dans des cuiviers en bois où l'acide borique cristallise; l'eau mère est soumise à une nouvelle évaporation.

L'acide borique ainsi obtenu est égoutté et desséché à l'étuve; il contient environ 20 pour 100 d'impuretés (sulfate de calcium, sulfate de magnésium, etc.). Pour le purifier, on le traite par le carbonate de sodium, qui le transforme en borax.



On purifie ensuite le borax par cristallisation, puis, pour en extraire l'acide borique, on fait une solution saturée de ce sel dans l'eau bouillante et l'on y verse de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le liquide colore le tournesol en rouge pelure d'oignon; par refroidissement, l'acide borique cristallise. On chasse l'acide chlorhydrique dont les cristaux sont imprégnés en les maintenant quelque temps à 100°; puis on soumet l'acide à une nouvelle cristallisation dans l'eau pure.

607. *Traitement du borate de calcium.* — Le borate de calcium, finement pulvérisé, est mis en suspension dans l'eau et traité par la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour mettre tout l'acide borique en liberté.



Le mélange est remué au moyen d'un agitateur mécanique et l'on y dirige un courant de vapeur d'eau qui fait dissoudre l'acide borique en même temps qu'il permet d'obtenir un précipité de sulfate de calcium plus compact et, par suite, plus facile à séparer. Il faut d'ailleurs éviter de dépasser la température de 80° pour ne pas perdre d'acide borique par entraînement.

Le liquide clair, séparé par filtration du sulfate de calcium, est abandonné au refroidissement; il laisse déposer l'acide borique que l'on purifie par cristallisation.

Au lieu d'acide sulfurique, on emploie souvent, pour décomposer le borate de calcium, une solution chaude d'acide chlorhydrique. L'acide borique, peu soluble à froid, se sépare par refroidissement du chlorure de calcium très soluble; on le purifie comme nous l'avons indiqué à propos de l'extraction de cet acide du borax.

608. Propriétés physiques. — L'acide borique se présente sous forme de paillettes blanches, brillantes, onctueuses au toucher. Cet acide est relativement peu soluble dans l'eau froide, mais sa solubilité est plus grande à chaud; un litre d'eau dissout 29^{gr} d'acide à la température de 12° et 168^{gr} à 80°. La solution aqueuse d'acide borique s'appauvrit quand on la porte à l'ébullition, l'acide étant entraîné par la vapeur d'eau; ce fait explique la présence de l'acide borique dans les soffioni.

L'alcool dissout l'acide borique en s'y combinant partiellement et la solution possède la propriété de brûler avec une flamme verte.

609. Propriétés chimiques. — L'acide borique en solution aqueuse colore, à froid, le tournesol en rouge vineux. En présence d'un acide minéral, tel que l'acide chlorhydrique, l'acide borique fait virer au rouge le papier jaune de curcuma, comme le font les alcalis.

De même que la silice, l'acide borique possède la curieuse propriété de se combiner à l'acide phosphorique; on obtient un corps solide correspondant à la formule B^2O^3 , P^2O^5 en évaporant une solution, en proportions moléculaires, d'acide borique et d'acide orthophosphorique.

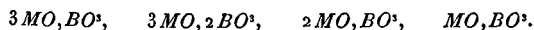
L'acide borique est un antiseptique puissant dont on fait aujourd'hui un fréquent usage en Thérapeutique, ainsi que pour la conservation de la viande, du lait et d'autres denrées alimentaires.

610. Hydrates boriques. — L'anhydride borique semble, comme la silice, former un certain nombre d'hydrates, mais il n'y en a que deux qui soient bien connus. Ce sont l'acide borique ordinaire ou *orthoborique* BO^3H^3 dont nous venons de décrire la préparation, et l'acide *métaborique* BO^2H qui se forme par déshydratation du précédent, lorsqu'on le chauffe à 80° ou 100°; c'est à cet hydrate que correspondent les borates les mieux étudiés.

D'après les expériences de M. Le Chatelier, il n'existerait que quatre types de borates répondant aux formules :



où M représente un métal monovalent. En équivalents, ces formules seraient :



Le borax qui ne perd totalement son eau que vers 150° renfermerait de l'hydrogène basique et devrait être représenté par la formule $BO^2Na^{\frac{1}{2}}H^{\frac{1}{2}}$ ou $(Na^{\frac{1}{2}}H^{\frac{1}{2}})O, BO^3$.

611. Composition. — L'analyse de l'acide borique comprend la détermination de la quantité d'eau que l'on peut supposer unie à

l'anhydride et celle des proportions de bore et d'oxygène qui entrent dans ce dernier.

La quantité d'eau a été déterminée par Berzélius en chauffant d'abord lentement, puis progressivement jusqu'au rouge, un mélange intime d'un poids p d'acide borique et d'un poids ⁽¹⁾ p' d'oxyde de plomb. Dans ces conditions, l'eau se dégage complètement et, du poids P du mélange de borate de plomb et d'oxyde en excès, on déduit le poids $p + p' - P$ de l'eau contenue dans le poids p d'acide.

Quant au rapport du bore à l'oxygène dans l'anhydride borique, il se déduit de l'analyse du chlorure de bore (600) et de sa décomposition par l'eau avec formation exclusive d'acides borique et chlorhydrique. En raisonnant comme nous l'avons fait dans les cas analogues, on voit que, le chlorure de bore étant formé de 11 de bore et de $3 \times 35,5$ de chlore, l'anhydride borique résulte de l'union de 11 de bore avec 3×8 d'oxygène.

612. Caractères de l'acide borique et des borates. — Les borates alcalins sont seuls solubles. Les autres borates sont transformés en borates alcalins par fusion avec le carbonate de sodium.

La solution d'un borate alcalin, additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, colore en rouge le papier de curcuma.

En ajoutant à de l'alcool de l'acide borique ou un mélange d'un borate et d'acide sulfurique concentré, on obtient un liquide qui brûle avec une flamme verte.

613. Usages. — Les usages de l'acide borique libre ou sous forme de borax sont très nombreux. Nous avons déjà signalé son emploi comme antiseptique.

On l'emploie en Céramique pour faire des vernis de faïence, qu'il empêche de se fendiller. Il entre dans la composition de certains verres tels que le strass.

Dissous dans l'acide sulfurique, il sert à imprégner les mèches des bougies stéariques dont les cendres sont alors transformées en borates qui fondent, coulent et permettent à la matière organique de se consumer complètement.

Enfin il sert, surtout sous forme de borax, pour la soudure des métaux; il dissout l'oxyde métallique qui tend à se former par l'action oxydante de l'air à température élevée, et qui empêcherait l'adhérence de se produire entre les surfaces métalliques que l'on veut réunir.

(1) Ce poids était plus que suffisant pour saturer l'acide borique.



CLASSIFICATION DES MÉTALLOÏDES.

Dès que les corps étudiés en Chimie eurent été nettement séparés en corps simples et corps composés, on chercha à classer les corps de même ordre, en particulier les corps simples, en familles d'éléments présentant entre eux de grandes analogies. De très nombreux procédés de classification ont été proposés; aucun n'a donné de résultats assez satisfaisants pour que l'on puisse l'adopter d'une manière définitive.

Berzélius sépara les corps simples en métalloïdes et métaux, sans donner de ces deux mots une définition précise. Le caractère auquel on s'est reporté le plus souvent pour ranger un élément dans l'une ou l'autre de ces classes est la propriété acide ou basique des composés formés avec l'oxygène.

On peut dire qu'un métal est un corps simple qui donne, en se combinant à l'oxygène, au moins un composé basique, tandis qu'un métalloïde est un élément dont tous les composés oxygénés sont acides ou neutres. Cette division est essentiellement subjective; elle laisse place dans certains cas à une grande incertitude, par exemple, pour l'antimoine et le bismuth. Aussi semble-t-elle devoir être définitivement abandonnée, dans un avenir assez rapproché.

Pendant fort longtemps, on a adopté dans l'enseignement de la Chimie la classification des métalloïdes proposée par Dumas en 1828, et la classification des métaux due à Thénard.

Dumas résume ainsi les principes qui l'ont guidé :

« La classification des corps non métalliques (métalloïdes) est fondée sur les caractères des composés qu'ils forment avec l'hydrogène, sur le rapport en volumes des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation. »

Dumas obtint ainsi la classification suivante :

Premier genre : Hydrogène.

Deuxième genre : Fluor, Chlore, Brome, Iode.

Troisième genre : Sélénium, Soufre. — *Appendice* : Oxygène.

Quatrième genre : Phosphore, Arsenic. — *Appendice* : Azote.

Cinquième genre : Bore, Silicium. — *Appendice* : Carbone.

Les Chimistes de l'École atomique ont essayé de baser une classification des éléments sur la valeur de la valence de ces éléments. La principale objection que l'on puisse faire à cette tentative est que la valence n'est pas une grandeur bien définie, et que, pour un même corps, on peut souvent hésiter entre deux valeurs différentes.

Le mode de classification qui semble devoir donner les meilleurs résultats, mais n'a pas encore atteint une forme définitive, est basé sur la considération

de la grandeur du poids atomique. Il repose sur la remarque suivante, développée successivement par de Chancourtois, Newlands, Mendelejeff et Lothar Meyer.

Si l'on range, sur une ligne continue, les éléments dans l'ordre de grandeur de leurs poids atomiques, on remarque que les propriétés physiques et chimiques varient d'un terme à l'autre, mais de telle façon qu'après des intervalles déterminés on retrouve périodiquement une série de corps qui reproduisent les caractères de ceux qui précèdent.

C'est ce que Mendelejeff a exprimé en disant : « Les propriétés des éléments sont des fonctions périodiques de leurs poids atomiques ». On peut donc, si l'on a déterminé la période, grouper ensemble tous les termes qui occupent le même rang dans les périodes successives. Les progrès de cette classification sont arrêtés par ce fait que nous ne connaissons pas tous les corps simples; mais elle présente un grand caractère de probabilité, surtout depuis que l'on a découvert certains éléments dont elle indiquait, *a priori*, l'existence et les propriétés.

Dans cet Ouvrage, qui comprend seulement l'étude des métalloïdes, nous avons adopté la classification de Dumas, en lui faisant subir quelques légères modifications, généralement acceptées aujourd'hui, et qui la mettent d'accord avec celle de Wurtz et Naquet (valence) et celle de Mendelejeff.

Voici comment ont été séparés ces métalloïdes en groupes dont nous allons résumer les propriétés principales :

Hydrogène.

Première famille : Fluor. — Chlore. — Brome. — Iode.

Deuxième famille : Oxygène. — Soufre. — Sélénium. — Tellure.

Troisième famille : Azote. — Phosphore. — Arsenic. — Antimoine.

Quatrième famille : Carbone. — Silicium.

Bore.

HYDROGENE.

L'hydrogène occupe parmi les corps simples une place tout à fait à part; on le range le plus souvent parmi les métalloïdes et cependant un grand nombre de propriétés semblent plutôt le rapprocher des métaux : ce serait, suivant l'expression de Dumas, une *vapeur métallique*.

De tous les gaz connus, l'hydrogène est le seul qui conduise la chaleur d'une manière appréciable. Si l'on fait rougir un fil de platine au moyen d'un courant suffisamment intense, ce fil cesse d'être lumineux quand on le recouvre d'une éprouvette remplie d'hydrogène, tandis qu'il reste rouge si l'éprouvette renferme tout autre gaz.

L'hydrogène a la propriété de se combiner directement avec un certain nombre de métaux (92), en particulier avec le potassium, le sodium et le palladium. Les composés ainsi formés présentent les caractères des alliages : comme eux, ils sont doués de l'éclat métallique et possèdent la propriété de dissoudre un excès de l'un des deux éléments.

Les acides peuvent être considérés comme des sels dans lesquels l'hydrogène jouerait le même rôle que le métal dans les sels proprement dits; l'acide sulfurique, par exemple, deviendrait alors du *sulfate d'hydrogène*.

En effet, les métaux ont la propriété de se déplacer les uns les autres dans leurs combinaisons salines; ainsi, quand on introduit une lame de cuivre dans une solution d'azotate d'argent, il se forme de l'azotate de cuivre et il se précipite de l'argent métallique; une lame de fer décompose de même la solution de sulfate de cuivre, en mettant ce dernier en liberté.

L'hydrogène donne lieu à des réactions tout à fait comparables. La préparation de ce gaz au moyen du zinc et de l'acide sulfurique est un déplacement de l'hydrogène par le zinc. A son tour, ce gaz peut aussi se substituer à des métaux dans leurs combinaisons salines; l'hydrogène maintenu sous pression en présence d'une solution aqueuse de sulfate d'argent en précipite le métal.

PREMIÈRE FAMILLE.

FLUOR. — CHLORE. — BROME. — IODE.

Les corps de cette famille sont caractérisés par ce fait qu'un atome de chacun d'eux se combine avec un atome d'hydrogène pour donner un acide énergique, dont le type est l'acide chlorhydrique. Chacun de ces acides est formé, sans condensation, par l'union de volumes égaux d'hydrogène et du métalloïde.

A l'exception du fluor, les corps de cette famille peuvent être obtenus par un procédé commun, qui consiste à faire réagir l'acide sulfurique sur un mélange de bioxyde de manganèse avec un chlorure, bromure ou iodure métallique.

Ces quatre corps, pris à l'état gazeux, ont tous une coloration propre : le fluor a une couleur jaunâtre; le chlore possède une couleur jaune verdâtre; la vapeur de brome est rouge et celle de l'iode est violette. Tous quatre, ils possèdent une odeur forte et attaquent vivement les organes respiratoires.

Ces métalloïdes se combinent directement avec tous les corps simples, à l'exception de l'oxygène, de l'azote et du carbone (le fluor se combine au carbone). A la température ordinaire, ils décomposent l'eau, d'une manière plus ou moins rapide, avec formation d'un hydracide. A température élevée, ils décomposent un grand nombre d'oxydes métalliques en mettant l'oxygène en liberté.

Les analogies que présentent ces corps à l'état libre se poursuivent dans leurs combinaisons.

Les acides fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique sont tous des acides énergiques; ils s'obtiennent soit par l'action de l'acide sulfurique sur les fluorures, chlorures, bromures et iodures métalliques (1), soit par l'action de l'eau sur les fluorures, chlorures, bromures et iodures de phosphore.

Ces acides, qui sont gazeux (l'acide fluorhydrique au-dessus de 20°), sont très solubles dans l'eau. La solution aqueuse de ces acides attaque un grand nombre de métaux avec dégagement d'hydrogène.

(1) Ce procédé de préparation ne peut donner les acides bromhydrique et iodhydrique qu'en solution étendue (150, 165).

Les fluorures, chlorures, bromures et iodures métalliques sont, le plus souvent, isomorphes : ainsi, pour le potassium, ces composés cristallisent tous les quatre sous forme de cubes.

Dans ce groupe, le fluor occupe une place un peu à part et présente certaines différences avec les trois autres corps.

Le fluor décompose les solutions alcalines avec formation d'un fluorure et mise en liberté d'oxygène, tandis que le chlore, le brome et l'iode donnent, dans les mêmes conditions, en même temps qu'un chlorure, bromure ou iodure, un chlorate, bromate ou iodate.

Les chlorure, bromure et iodure d'argent sont tous trois insolubles dans l'eau; ils se dissolvent dans l'hyposulfite de sodium. Le fluorure d'argent est, au contraire, très soluble dans l'eau. Les chlorure, bromure et iodure de calcium sont très solubles dans l'eau, tandis que le fluorure y est insoluble.

L'oxygène et les corps oxydants (bioxyde de manganèse), qui sont sans action sur l'acide fluorhydrique, décomposent les trois autres hydracides et en mettent l'halogène en liberté.

L'acide fluorhydrique décompose les anhydrides silicique et borique avec formation de fluorures de silicium et de bore; les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique n'exercent aucune action sur ces deux anhydrides.

D'ailleurs, les propriétés particulières de chacun de ces corps varient d'une manière continue du fluor à l'iode en passant par le chlore et le brome, de sorte que les propriétés du brome sont intermédiaires entre celles du chlore et de l'iode, les propriétés des bromures entre celles des chlorures et des iodures.

Ainsi l'hydrogène se combine au fluor dans l'obscurité; avec le chlore, la combinaison a lieu sous l'influence de la lumière et de la chaleur; avec le brome, elle ne se produit que sous l'influence de la chaleur; enfin, le mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode, soumis à l'action de la chaleur, ne donne naissance qu'à de très petites quantités d'acide iodhydrique.

Le fluor déplace le chlore, le brome et l'iode de leurs combinaisons avec l'hydrogène et les métaux; le chlore déplace de même le brome et l'iode; le brome change les iodures en bromures. Inversement, l'iode déplace le brome et le chlore de leurs combinaisons oxygénées.

Le chlorure d'argent est très soluble dans l'ammoniaque, le bromure est difficilement soluble et l'iode est insoluble dans le même réactif.

Dans le Tableau suivant, nous avons réuni un certain nombre de propriétés qui permettent de se rendre compte de la gradation dont nous venons de parler.

	Fluor.	Chlore.	Brome.	Iode.
État physique à la température ordinaire	Gaz jaunâtre	Gaz verdâtre	Liquide rouge	Solide gris d'acier
Densité à l'état gazeux...	1,266	2,4502	5,24	8,82
Point de fusion	?	-102°	-7°	114°
Point d'ébullition	?	-34°	63°	au-dessus de 200°
Poids atomique.....	19	35,5	80	127
Poids moléculaire	38	71	160	254
Chaleur de combinaison avec l'hydrogène.....	37 ^{Cal} ,6	22 ^{Cal} ,0	13 ^{Cal} ,5	-0 ^{Cal} ,8

DEUXIÈME FAMILLE.

OXYGÈNE. — SOUFRE. — SÉLÉNIUM. — TELLURE.

Les corps qui composent cette famille présentent tous ce caractère commun qu'un atome de chacun d'eux s'unit à deux atomes d'hydrogène pour former des composés qui, à l'état gazeux, occupent le même volume que l'hydrogène qu'ils renferment.

Dans cette famille, l'oxygène, comme le fluor dans la précédente, occupe une place un peu à part, et c'est surtout entre le soufre, le sélénium et le tellure que les analogies sont tout à fait évidentes.

Le soufre, le sélénium et le tellure sont tous trois solides à la température ordinaire. Leurs vapeurs sont colorées : celle du soufre est rouge foncé, celle du sélénium est rouge brun et celle du tellure jaune d'or.

Ces trois métalloïdes se combinent directement avec tous les corps simples sauf avec l'azote, pour former des composés qui présentent entre eux de grandes analogies.

Avec l'hydrogène, ils donnent des composés gazeux doués d'une odeur repoussante et que la chaleur dissocie facilement; ces trois composés hydrogénés jouent le rôle d'acides faibles.

Sous l'influence de la chaleur, le soufre, le sélénium et le tellure brûlent à l'air avec une flamme bleue et se transforment en anhydrides sulfureux, sélénieux et tellureux, dont les vapeurs possèdent une odeur suffocante.

Les acides sulfhydrique, sélényhydrique et tellurhydrique sont des gaz que l'on obtient en traitant un sulfure, séléniure ou tellurure métallique par l'acide chlorhydrique; ces composés sont délétères, ils brûlent à l'air en donnant de l'eau et l'un des anhydrides sulfureux, sélénieux ou tellureux. Le chlore les décompose avec formation d'acide chlorhydrique. Ces gaz sont peu solubles dans l'eau; leurs solutions s'oxydent lentement à l'air en laissant déposer du soufre, du sélénium ou du tellure. Ces solutions précipitent les sels des métaux des dernières sections en donnant naissance à des sulfures, séléniures et tellures métalliques.

Les sulfure, séléniure et tellure d'argent, que l'on rencontre dans la Nature, sont isomorphes; il en est de même des composés correspondants du plomb.

Les sulfate, séléniate et tellurate de potassium sont des sels isomorphes. Le sulfate et le séléniate de sodium sont également isomorphes; à la température ordinaire, ils cristallisent tous deux avec $10\text{H}_2\text{O}$, et, sous l'action de la chaleur, ils se déshydratent au contact de l'eau; les courbes de solubilité du séléniate anhydre et du séléniate hydraté se coupent comme celles des deux sulfates, à une température très voisine de 33° .

À côté de ces analogies, nous devons cependant signaler quelques différences dans les propriétés de ces trois éléments.

Le soufre et le sélénium se présentent sous plusieurs modifications allotropiques et, pour chacun de ces deux corps, il existe des variétés solubles dans le sulfure de carbone. Pour le tellure, on ne connaît pas de modifications allotropiques; il est insoluble dans le sulfure de carbone.

Le soufre, sous l'action de l'acide azotique, se transforme en acide sulfurique, tandis que, dans les mêmes conditions, on n'obtient, avec le sélénium et le tellure, que des acides sélénieux et tellureux.

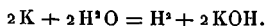
Quant à l'oxygène, il se rattache aux éléments dont nous venons de parler, et, en particulier, au soufre, par les propriétés suivantes.

L'oxygène et le soufre peuvent être tous deux obtenus en soumettant à l'action de la chaleur certaines de leurs combinaisons métalliques (bioxyde de manganèse, bisulfure de fer).

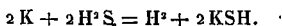
Presque tous les métaux se combinent directement à l'oxygène et au soufre; cette combinaison se produit avec dégagement de chaleur, et souvent le métal se trouve porté à l'incandescence (combustions du fer dans l'oxygène et du cuivre dans la vapeur de soufre).

Les oxydes et les sulfures présentent entre eux de grandes analogies. Ces deux groupes de composés sont, le plus souvent, insolubles dans l'eau; les oxydes et les sulfures des métaux alcalins ou alcalino-terreux sont seuls solubles. Les oxydes et les sulfures peuvent être préparés par des procédés tout à fait semblables; ils se forment souvent par union directe de leurs éléments, et l'on peut aussi les obtenir en décomposant un sel métallique par un oxyde ou un sulfure soluble.

L'eau et l'acide sulfhydrique se comportent de la même manière dans un grand nombre de réactions; ainsi, les métaux alcalins décomposent l'eau en donnant de l'hydrogène et un hydroxyde.



Dans les mêmes conditions, on obtient, avec l'acide sulfhydrique, de l'hydrogène et un sulfhydrate.



Enfin l'anhydride carbonique, en réagissant sur la potasse, donne le carbonate de potassium CO^3K^2 ou KO, CO^2 , qui est entièrement comparable au sulfocarbonate de potassium CS^2K^2 ou KS, CS^2 , lequel peut être obtenu au moyen du sulfure de carbone et du sulfure de potassium.

Du reste, dans cette famille comme dans les autres, les différents corps présentent, dans leurs propriétés, une gradation qui suit l'ordre de leurs poids atomiques, et dont on se rendra compte en examinant le Tableau suivant :

	Oxygène.	Soufre.	Sélénium.	Tellure.
État physique à la température ordinaire.....	Gaz incolore	Solide jaune	Solide gris d'acier	Solide blanc bleuâtre
Densité à l'état gazeux...	1,1056	2,2	5,7	9,08
Densité à l'état solide...	?	2,07	4,77	6,25
Point de fusion.....	?	114°	217°	452°
Point d'ébullition.....	— 181°	447°	665°	au rouge vif
Poids atomique.....	16	32	79	125
Poids moléculaire.....	32	64	158	250
Chaleur de combinaison avec l'hydrogène.....	69 ^{Cal} , 0	4 ^{Cal} , 6	— 6 ^{Cal} , 6	?

TROISIÈME FAMILLE.

AZOTE. — PHOSPHORE. — ARSENIC. — ANTIMOÏNE.

Cette famille est caractérisée par ce fait qu'un atome de chacun des corps qui la composent s'unit à trois atomes d'hydrogène pour donner des combinaisons qui, à l'état gazeux, ont un volume égal aux deux tiers de celui de l'hydrogène qu'ils renferment (1).

Dans ce groupe, comme dans les précédents, il y a encore un élément, l'azote, qui y occupe une place un peu à part et c'est surtout entre le phosphore, l'arsenic et l'antimoine que les analogies sont marquées.

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine peuvent être obtenus par un même procédé, qui consiste à réduire par le charbon les combinaisons qu'ils forment avec l'oxygène.

Ces trois corps peuvent, chacun, exister sous deux variétés allotropiques. Le phosphore rouge, l'arsenic cristallisé et l'antimoine cristallisé se présentent sous forme de rhomboédres et sont isomorphes. Au phosphore blanc semblent correspondre l'arsenic et l'antimoine amorphes; ces dernières variétés sont, pour chacun de ces trois corps, beaucoup plus altérables que celles qui cristallisent en rhomboédres.

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine s'unissent directement à tous les corps simples, à l'exception de l'hydrogène, de l'azote et du carbone.

Avec le chlore, la combinaison se produit à froid pour ces trois corps et elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière. Si le chlore n'est pas employé en excès, on obtient ainsi des chlorures qui présentent une composition analogue et renferment, pour trois atomes de chlore, un atome du métalloïde. Ces trois chlorures sont décomposables par l'eau avec mise en liberté d'acide chlorhydrique.

Sous l'action de l'acide azotique, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine se transforment en acides phosphorique, arsénique et antimonique.

(1) Avec les valeurs admises actuellement pour les densités de vapeur du phosphore et de l'arsenic, la composition en volumes du phosphure et de l'arséniure d'hydrogène n'est pas analogue à celle de l'ammoniac; tandis que ce dernier contient la moitié de son volume d'azote, les deux premiers ne renferment que le quart de leur volume de vapeur de phosphore ou d'arsenic.

Des expériences récentes ont montré que les densités de vapeur du phosphore et de l'arsenic diminuent très notablement aux températures supérieures à 1000°. Pour l'arsenic, la valeur trouvée 5,37 conduit à représenter la molécule par As². Pour le phosphore, la diminution de densité est moins rapide et la valeur obtenue 3,147 est intermédiaire entre celles qui correspondent à une molécule formée de quatre atomes ou à une molécule formée de deux atomes.

Si l'on prend pour densité de vapeur de l'arsenic cette nouvelle valeur, on obtient, pour l'arséniure d'hydrogène, une composition analogue à celle de l'ammoniac.

Quant au phosphore, tout porte à croire que, si l'on déterminait sa densité de vapeur à une température encore plus élevée, on devrait représenter sa molécule par P² et, dans ce cas, la composition du phosphure d'hydrogène deviendrait aussi comparable à celle de l'ammoniac.

Les analogies que présentent entre eux ces trois éléments se retrouvent encore dans leurs combinaisons.

Le phosphate et l'arséniate de potassium sont isomorphes; il en est de même des sels correspondants d'ammonium et de sodium. Le chlorophosphate de plomb naturel ou *pyromorphite* est isomorphe du chloroarséniate de plomb ou *mimétèse*.

L'anhydride arsénieux et l'anhydride antimonieux sont isodimorphes. Tous deux cristallisent soit en octaèdres du système cubique, soit en prismes orthorhombiques.

On trouve dans la Nature un arséniosulfure d'argent et un antimoniosulfure qui sont isomorphes; il en est de même d'un arséniosulfure et d'un antimoniosulfure de nickel.

Aux acides orthophosphorique, pyrophosphorique et métaphosphorique correspondent les acides ortho, pyro et métarsénique, les acides ortho, pyro et métantimonique. Ces différents acides ont une composition analogue; les acides pyro et méta peuvent être obtenus par l'action de la chaleur sur les acides ortho.

A côté des nombreuses analogies de ces trois corps, il existe quelques différences.

Le phosphore d'hydrogène présente les caractères d'une base faible; l'arséniure et l'antimoniure d'hydrogène sont des corps neutres que l'on ne peut unir aux hydracides.

Le chlore, en se combinant au phosphore et à l'antimoine, donne, suivant les proportions des corps en présence, soit un trichlorure, soit un pentachlorure. Avec l'arsenic, on obtient toujours un trichlorure et l'on ne connaît pas de pentachlorure.

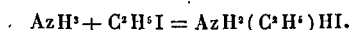
Le phosphore, en brûlant dans l'oxygène sec, se transforme en anhydride phosphorique, tandis que, dans les mêmes conditions, l'arsenic et l'antimoine se convertissent en anhydrides arsénieux et antimonieux.

L'azote se rattache au phosphore, à l'arsenic et à l'antimoine par les analogies qui existent entre l'ammoniac, le phosphure, l'arséniure et l'antimoniure d'hydrogène.

L'ammoniac se combine directement aux hydracides gazeux pour donner des composés solides, facilement dissociables sous l'action de la chaleur. Le phosphure d'hydrogène s'unit de même aux acides bromhydrique et iodhydrique; quant à la combinaison chlorhydrique, elle est complètement dissociée dans les conditions ordinaires de température et de pression, mais elle se forme facilement si l'on comprime, dans le tube de l'appareil Cailletet, un mélange à volumes égaux de phosphure d'hydrogène et d'acide chlorhydrique.

L'ammoniac est le type d'une série de corps, dont l'étude fait partie de la Chimie organique, et qui peuvent être considérés comme dérivant de l'ammoniac par la substitution à l'hydrogène de radicaux hydrocarbonés, tels que le *méthyle* CH^3 , l'*éthyle* C^2H^5 , le *propyle* C^3H^7 , etc.

Ces corps, que l'on désigne sous le nom d'*amines*, s'obtiennent facilement quand on fait réagir, à chaud, l'ammoniac sur les iodures alcooliques. Ainsi, par exemple, l'action de l'ammoniac sur l'iodure d'éthyle fournit de l'iodhydrate d'éthylamine.



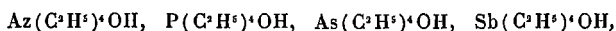
En traitant cet iodhydrate par la potasse, on met l'éthylamine en liberté. Cette éthylamine réagissant, à son tour, sur l'iodure d'éthyle fournira de même de la diéthylamine $AzH(C^2H^5)^2$, laquelle pourra encore être transformée en triéthylamine $Az(C^2H^5)^3$.

Le phosphure d'hydrogène se comporte, à cet égard, comme l'ammoniac et fournit, dans les mêmes conditions, des composés analogues auxquels on donne le nom de *phosphines*. Elles se forment lorsqu'on fait réagir, à chaud, sur un iodure alcoolique, le phosphure d'hydrogène, ou plutôt un mélange d'oxyde de zinc et d'iodure de phosphonium qui donne du phosphure d'hydrogène, sous l'action de la chaleur.

En partant de l'iodure d'éthyle, on peut ainsi obtenir l'éthylphosphine $PH^2(C^2H^5)$ et la diéthylphosphine $PH(C^2H^5)^2$.

A l'arséniure et à l'antimoniure d'hydrogène correspondent également des *arsines* et des *stibines*, mais on ne connaît jusqu'à présent que des arsines et des stibines trisubstituées telles que la triéthylarsine $As(C^2H^5)^3$ et la triéthylstibine $Sb(C^2H^5)^3$, qui s'obtiennent d'ailleurs par un procédé différent de celui que nous avons indiqué pour les amines et les phosphines.

Tous ceux de ces composés, qui renferment trois radicaux hydrocarbonés, ont la propriété de s'unir aux iodures alcooliques pour donner des iodures solides, dont la composition est représentée par les formules $Az(C^2H^5)^4I$, $P(C^2H^5)^4I$, $As(C^2H^5)^4I$, $Sb(C^2H^5)^4I$, pour les dérivés éthylés. Ces iodures de tétréthylammonium, tétréthylphosphonium, tétréthylarsénium, tétréthylstibium sont comparables à l'iodure d'ammonium. Traités par l'oxyde d'argent, ils se transforment en oxydes de tétréthylammonium, etc.



et ceux-ci sont des corps solides, déliquescents, qui présentent avec la potasse de grandes analogies (335).

Mais si l'azote se rapproche du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine par les composés dont nous venons de parler, il présente avec eux, dans la plupart des cas, des divergences notables.

Tandis que le phosphore et l'arsenic s'unissent directement à la plupart des corps, l'azote ne forme qu'un nombre très restreint de combinaisons directes. Le phosphore et l'arsenic se combinent au chlore et à l'oxygène avec dégagement de chaleur et de lumière; l'azote est sans action sur ces deux éléments.

Les combinaisons, obtenues par voie indirecte, de l'azote avec le chlore, le brome et l'iode ne sont nullement comparables aux composés correspondants du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine.

L'acide azotique, monobasique, ne peut également être rapproché des acides phosphorique, arsénique et antimonique, qui sont polybasiques.

Les azotates sont tous solubles dans l'eau, tandis que la plupart des phosphates et des arsénates sont insolubles. Enfin, au point de vue de la forme cristalline, les azotates ne présentent aucune analogie avec les phosphates et les arsénates.

Comme pour les familles précédentes, nous réunissons dans le Tableau suivant quelques propriétés et quelques constantes numériques des corps de ce

groupe pour montrer qu'elles varient encore dans le même sens que les poids atomiques.

	Azote.	Phosphore.	Arsenic.	Antimoine.
État physique à la température ordinaire... }	Gaz incolore	Solide jaune	Solide gris	Solide blanc
		ou rouge	d'acier	bleuâtre
Densité à l'état gazeux..	0,9714	4,42	10,37	10,72
Densité à l'état solide..	?	1,83	5,73	6,67
Point de fusion.....	— 214°	44°	?	425°
Point d'ébullition.....	— 193°	278°	?	?
Poids atomique.....	14	31	75	120
Poids moléculaire....	28	124	300	?
Chaleur de combinaison } avec l'hydrogène. }	12 ^{Cal} ,2	11 ^{Cal} ,6	— 36 ^{Cal} ,7	?

QUATRIÈME FAMILLE.

CARBONE. — SILICIUM.

Le caractère commun à ces deux corps est le suivant : un atome de chacun d'eux se combine à quatre atomes d'hydrogène pour former un composé gazeux dont le volume est égal à la moitié de celui de l'hydrogène qu'il renferme.

Les analogies qui existent entre ces deux corps sont surtout des analogies physiques, car, au point de vue de leurs propriétés chimiques, ces deux éléments sont assez éloignés l'un de l'autre. Les dérivés de ces deux éléments présentent une assez grande analogie de constitution.

Le carbone et le silicium, qui sont tous deux solides, sont les plus fixes de tous les métalloïdes : le carbone peut être considéré comme infusible ; le silicium fond entre 1300° et 1500°. Ils ne se volatilisent tous deux qu'à la température produite par l'arc électrique.

Le carbone et le silicium ne peuvent se dissoudre que dans les métaux en fusion ; le carbone se dissout dans la fonte de fer et le silicium dans l'aluminium. Ces deux dissolvants sont utilisés pour faire cristalliser le carbone et le silicium.

Ces éléments peuvent être tous deux obtenus soit à l'état amorphe, soit à l'état cristallisé.

Le fluor se combine directement au carbone et au silicium pour donner des fluorures qui sont gazeux.

Avec l'oxygène la combinaison directe a lieu également ; elle fournit deux composés : l'anhydride carbonique et l'anhydride silicique, dont la composition est représentée par des formules analogues. Ces deux corps se rapprochent par leur fonction commune d'anhydrides, et aussi par la propriété qu'ont les acides correspondants de se déshydrater très facilement. Les carbonates et les silicates alcalins sont indécomposables par la chaleur.

Enfin le carbone et le silicium, contrairement à ce qui s'observe pour les autres métalloïdes, ont une grande tendance à s'unir à l'azote. Avec le silicium, la combinaison directe est possible ; avec le carbone, il faut faire intervenir simultanément un alcali. Les azotures formés sont des corps excessivement stables.

Quant aux analogies de constitution pour les dérivés de ces deux éléments, elles sont très nombreuses et résultent de la tétravalence du carbone et du silicium.

Pour n'en citer qu'un petit nombre, nous dirons que :

Au formène CH_4 correspond le siliciure d'hydrogène SiH_4 .

Au tétrachlorure de carbone CCl_4 correspond le tétrachlorure de silicium SiCl_4 .

Au sesquichlorure de carbone C_2Cl_6 correspond le sesquichlorure de silicium Si_2Cl_6 .

Au chloroforme CHCl_3 correspond le chloroforme silicié SiHCl_3 .

A l'anhydride carbonique CO_2 correspond l'anhydride silicique SiO_2 .

Au sulfure de carbone CS_2 correspond le sulfure de silicium SiS_2 .

A l'acide oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ correspond l'hydrate silicioxalique $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Mais, à part les quelques analogies chimiques que nous avons signalées, le carbone et le silicium ainsi que leurs dérivés se comportent le plus souvent d'une manière bien différente dans leurs réactions.

La chaleur décompose le formène en hydrogène et hydrocarbures plus complexes; dans les mêmes conditions, le siliciure d'hydrogène se dédouble en silicium et hydrogène. L'oxygène ne réagit qu'au rouge sur le formène, tandis que le siliciure d'hydrogène s'oxyde si facilement que souvent il s'enflamme spontanément à la température ordinaire.

Le chlorure de carbone ne peut être obtenu par union directe de ses éléments et le chlorure de silicium se forme quand on fait réagir le chlore sur le silicium. Ces deux chlorures sont liquides, mais tandis que le chlorure de carbone est inattaqué par des corps tels que l'eau, les alcalis, l'alcool, le chlorure de silicium est au contraire rapidement décomposé par ces mêmes corps, dès la température ordinaire.

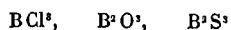
Des différences du même ordre s'observent entre le chloroforme et le chloroforme silicié; le premier brûle très difficilement, le second s'oxyde avec une grande facilité; le chloroforme est sans action sur l'eau, le chloroforme silicié est rapidement détruit par ce liquide (390).

L'anhydride carbonique est gazeux, tandis que l'anhydride silicique est un des corps les plus fixes que l'on connaisse.

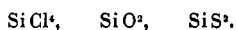
De même, le sulfure de carbone est un corps très volatil et le sulfure de silicium ne paraît se volatiliser qu'à une température excessivement élevée. Le sulfure de carbone n'est pas décomposé par l'eau, tandis que le sulfure de silicium se transforme au contact de ce liquide, et dès la température ordinaire, en silice et acide sulfhydrique.

BORE.

Cet élément, qui avait été d'abord rapproché par Dumas du carbone et du silicium, en est généralement séparé aujourd'hui. En effet, le caractère sur lequel repose la classification en familles, que nous venons d'exposer, est la *valence des éléments*. Or, tandis que le carbone et le silicium sont tétravalents, le bore est au contraire un élément trivalent. Les composés du bore ne se rapprochent nullement, par leur constitution, de ceux du silicium. Les formules du chlorure de bore, de l'anhydride borique, du sulfure de bore, etc.,



ne sont nullement comparables à celles des composés correspondants du silicium



Néanmoins, si l'on ne considère que l'aptitude du bore à entrer en combinaison ainsi que les réactions auxquelles ses dérivés peuvent donner naissance et la facilité avec laquelle elles se produisent, on est amené à établir certains rapprochements entre le bore et le silicium.

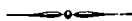
Ces deux éléments se combinent directement aux métalloïdes de la première famille. Les composés ainsi formés sont des corps qui se décomposent facilement au contact de l'eau, en donnant un hydracide et de l'acide borique ou silicique. Les deux fluorures sont gazeux et ont la propriété de se combiner à l'acide fluorhydrique.

Les anhydrides borique et silicique peuvent s'obtenir tous deux par union directe des éléments. Ce sont des corps solides qui ne se volatilisent qu'à une température excessivement élevée. Les acides correspondant à ces anhydrides sont remarquables par la variété des types de composés salins qu'ils peuvent engendrer; ils présentent à un haut degré le caractère de la polybasicité. Les acides borique et silicique sont les seuls acides susceptibles de former des verres.

Les anhydrides borique et silicique ne sont réductibles par le charbon qu'à la température de l'arc électrique. Le chlore est sans action sur eux; mais, si l'on chauffe au rouge un mélange de charbon et de ces anhydrides et que l'on dirige sur ce mélange un courant de chlore, on obtient de l'oxyde de carbone et du chlorure de bore ou de silicium.

En remplaçant le courant de chlore par de la vapeur de sulfure de carbone, on obtient du sulfure de bore ou de silicium, composés solides facilement décomposables par l'eau.

Enfin l'azote se combine directement au bore et au silicium pour former des azotures qui présentent une stabilité remarquable.



BIBLIOGRAPHIE DES ANALYSES.

- Acide fluorhydrique.** — GORE, *Annales de Chimie et de Physique*, (4), XIX, p. 460.
- Acide chlorhydrique.** — GAY-LUSSAC et THENARD, *Recherches physico-chimiques*, I, p. 311, et II, p. 128.
- Acide bromhydrique.** — BALARD, *Annales de Chimie et de Physique*, (2), XXXII, p. 348.
- Acide iodhydrique.** — GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, (1), XCI, p. 17.
- Eau.** — DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), VIII, p. 189. — HOFMANN, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, II, p. 244. — LEDUC, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CXV, p. 41.
- Eau oxygénée.** — THENARD, *Chimie élémentaire* (6^e édition), I, p. 490.
- Anhydride hypochloreux.** — BALARD, *Annales de Chimie et de Physique*, (2), LVII, p. 285.
- Peroxyde de chlore.** — GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, (2), VIII, p. 409.
- Acide chlorique.** — GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, (1), XCI, p. 111.
- Acide perchlorique.** — STADION, *Annales de Chimie et de Physique*, (2), VIII, p. 412.
- Acide sulfhydrique.** — GAY-LUSSAC et THENARD, *Recherches physico-chimiques*, I, p. 190.
- Anhydride sulfureux.** — GAY-LUSSAC, *Mémoires d'Arcueil*, II, p. 220. — HOFMANN, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, II, p. 251.
- Anhydride et acide sulfuriques.** — BERZÉLIUS, *Annales de Chimie et de Physique*, (1), LXXVIII, p. 11, et LXXIX, p. 121.
- Ammoniac.** — BERTHOLLET, *Mémoires d'Arcueil*, II, p. 268.
- Air.** — DE HUMBOLDT et GAY-LUSSAC, *Journal de Physique par Delamétherie*, LX, p. 129. — DUMAS et BOUSSINGAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), III, p. 257. — REGNAULT et REISET, *Idem*, (3), XXVI, p. 329. — LEDUC, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, CXIII, p. 129.
- Protoxyde d'azote.** — DAVY, *Éléments de philosophie chimique* (Traduction française), I, p. 69. — GAY-LUSSAC et THENARD, *Recherches physico-chimiques*, I, p. 166.
- Bioxyde d'azote.** — GAY-LUSSAC et THENARD, *Recherches physico-chimiques*, I, p. 166. — GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, (2), I, p. 399.
- Anhydride et acide azotiques.** — GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, (2), I, p. 403. — SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Idem*, (3), XXVIII, p. 250.
- Phosphure d'hydrogène.** — BUFF, *Annales de Chimie et de Physique*, (2), XLI, p. 221. — LE VERRIER, *Idem*, (2), LX, p. 181.

- Acide phosphorique.** — BERZÉLIUS, *Annales de Chimie et de Physique*, (2), II, p. 224.
- Arséniure d'hydrogène.** — GAY-LUSSAC et THENARD, *Recherches physico-chimiques*, I, p. 229.
- Anhydride arsénieux.** — BERZÉLIUS, *Annales de Chimie et de Physique*, (2), XI, p. 227.
- Anhydride arsénique.** — THOMSON, *Annales de Chimie et de Physique*, (1), XCIII, p. 287.
- Formène.** — DALTON, *New system of chemical Philosophy et Bibliothèque Britannique*, XLI, p. 218.
- Éthylène.** — DALTON, *New system of chemical Philosophy et Bibliothèque Britannique*, XLI, p. 218.
- Oxyde de carbone.** — BERTHOLLET, *Mémoires d'Arcueil*, II, p. 218. — STAS, *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, XVI, p. 9.
- Anhydride carbonique.** — DUMAS et STAS, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), I, p. 5.
- Sulfure de carbone.** — BERZÉLIUS et MARCET, *Annales de Chimie et de Physique*, (1), LXXXIX, p. 78.
- Cyanogène.** — GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, (1), XCV, p. 181.
- Acide cyanhydrique.** — GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, (1), XCV, p. 147.
- Chlorure de silicium.** — DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), LV, p. 183.
- Chlorure de bore.** — WOHLER et DEVILLE, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), LII, p. 86.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

PREMIÈRE PARTIE.

GÉNÉRALITÉS.

	Pages.
États physiques des corps.....	1
État cristallin; cristallographie; production des cristaux.....	2
Lois des combinaisons.....	13
Nombres proportionnels; équivalents; poids atomiques.....	15
Détermination des nombres proportionnels.....	34
Nomenclature chimique.....	40
Équations chimiques; passage d'une notation à l'autre.....	47
Transformations physiques et chimiques.....	51
Notions de Thermochimie.....	88
Appareils usuels.....	94

DEUXIÈME PARTIE.

MÉTALLOÏDES.

<i>Hydrogène</i>	101
<i>Fluor</i>	112
Combinaison du fluor avec l'hydrogène.....	115
<i>Chlore</i>	118
Combinaison du chlore avec l'hydrogène.....	135
<i>Brome</i>	146
Combinaison du brome avec l'hydrogène.....	152
<i>Iode</i>	157
Combinaison de l'iode avec l'hydrogène.....	162
<i>Oxygène</i>	167
Ozone.....	176
Combinaisons de l'oxygène avec l'hydrogène.....	181
Combinaisons de l'oxygène avec le chlore.....	203
Combinaisons de l'oxygène avec le brome et l'iode.....	213

<i>Soufre</i>	215
Combinaisons du soufre avec l'hydrogène.....	224
Combinaisons du soufre avec l'oxygène.....	230
<i>Sélénium</i>	263
<i>Tellure</i>	264
<i>Azote</i>	266
Combinaisons de l'azote avec l'hydrogène.....	271
Air.....	285
Combinaisons de l'azote avec l'oxygène.....	300
<i>Phosphore</i>	325
Phosphore rouge.....	334
Combinaisons du phosphore avec l'hydrogène.....	339
Combinaisons du phosphore avec le fluor, le chlore, le brome et l'iode.....	345
Combinaisons du phosphore avec l'oxygène.....	347
Combinaisons du phosphore avec le soufre.....	359
<i>Arsenic</i>	360
Combinaison de l'arsenic avec l'hydrogène.....	361
Combinaisons de l'arsenic avec le fluor, le chlore, le brome et l'iode.....	366
Combinaisons de l'arsenic avec l'oxygène.....	367
<i>Antimoine</i>	373
<i>Carbone</i>	377
Combinaisons du carbone avec l'hydrogène.....	389
Gaz de l'éclairage.....	398
Flamme; combustion des mélanges gazeux.....	403
Combinaisons du carbone avec l'oxygène.....	410
Combinaisons du carbone avec le soufre.....	423
Combinaison du carbone avec l'azote.....	427
Combinaison de carbone, d'azote et d'hydrogène.....	431
<i>Silicium</i>	436
Combinaison du silicium avec l'hydrogène.....	439
Combinaisons du silicium avec le fluor, le chlore, le brome et l'iode.....	440
Combinaison du silicium avec l'oxygène.....	444
Combinaisons de silicium, d'hydrogène et d'oxygène.....	448
<i>Bore</i>	449
Combinaisons du bore avec le fluor, le chlore, le brome et l'iode.....	452
Combinaison du bore avec l'oxygène.....	454
CLASSIFICATION DES MÉTALLOÏDES.....	460
BIBLIOGRAPHIE DES ANALYSES.....	472

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES.

- Acétylène, 396.
 Acide (voyez aussi *Anhydride*).
 Acide arsénique, 371.
 Acide azoteux, 310.
 Acide azothydrique, 284.
 Acide azotique, 316; — Composition, 323; — Préparation, 316; — Propriétés, 319.
 Acide borique, 455; — Composition, 458.
 Acide bromhydrique, 152; — Composition, 156.
 Acide bromique, 214.
 Acide chloroux, 208.
 Acide chlorhydrique, 135; — Composition, 144; — Dissociation, 155; — Industrie, 137; — Propriétés, 142.
 Acide chlorique, 209.
 Acide cyanhydrique, 431; — Composition, 434.
 Acide dithionique, 261.
 Acide fluorhydrique, 115.
 Acide hydrofluosilicique, 441.
 Acide hydrosulfureux, 260.
 Acide hypoazoteux, 305.
 Acide hypoazotique (voyez *Peroxyde d'azote*).
 Acide hypobromeux, 214.
 Acide hypochloreux, 206.
 Acide hypochlorique (voyez *Peroxyde de chlore*).
 Acide hypophosphoreux, 358.
 Acide hypophosphorique, 356.
 Acide hyposulfureux, 259.
 Acide hyposulfurique (voyez *Acide dithionique*).
 Acide iodhydrique, 162; — Composition, 166.
 Acide iodique, 214.
 Acide métaphosphorique, 355.
 Acide pentathionique, 262.
 Acide perchlorique, 212.
 Acide periodique, 215.
 Acide persulfurique, 258.
 Acide phosphoreux, 357.
 Acide phosphorique, 352; — Composition, 354.
 Acide pyrophosphorique, 355.
 Acide sélénhydrique, 263.
 Acide sélénieux, 264.
 Acide séléinique, 264.
 Acide sulfhydrique, 224; — Composition, 229.
 Acide sulfurique, 240; — Composition, 257; — Industrie, 241; — Propriétés, 252.
 Acide sulfurique fumant, 251.
 Acide tellureux, 265.
 Acide tellurhydrique, 265.
 Acide tellurique, 265.
 Acide tétrathionique, 262.
 Acide trithionique, 262.
 Air, 285; — Analyse, 286; — Dosage de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique, 294.
 Ammoniac, 272; — Composition, 282; — Industrie, 273; — Propriétés, 276.
 Ammonium (Théorie de l'), 281.
 Analogies de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine, 466; — de l'oxygène, du soufre, du sélénium et du tellure, 464; — du carbone et du silicium, 469; — du fluor, du chlore, du brome et de l'iode, 462.
 Analyse des gaz, 100.
 Anhydride antimonieux, 375.
 Anhydride antimonique, 375.

- Anhydride arsénieux, 367; — Composition, 370.
 Anhydride arsénique, 371.
 Anhydride azoteux, 309.
 Anhydride azotique, 313.
 Anhydride borique, 454.
 Anhydride carbonique, 415; — Composition, 420; — Dissociation, 53; — Propriétés, 417.
 Anhydride hypochloreux, 204.
 Anhydride iodeux, 214.
 Anhydride iodique, 214.
 Anhydride perazotique, 325.
 Anhydride persulfurique, 258.
 Anhydride phosphoreux, 357.
 Anhydride phosphorique, 347.
 Anhydride sélénieux, 264.
 Anhydride siliciformique, 448.
 Anhydride silicique, 444; — Composition, 447.
 Anhydride sulfureux, 230; — Composition, 235; — Dissociation, 54; — Propriétés, 232.
 Anhydride sulfurique, 237; — Composition, 239.
 Anhydride tellureux, 265.
 Anhydride tellurique, 265.
 Antimoine, 373.
 Antimoniure d'hydrogène, 374.
 Appareil de Marsh, 364.
 Appareils employés en Chimie, 94; — en Thermo-chimie, 91.
 Arsenic, 360; — Équivalent et poids atomique, 38; — Recherche toxicologique, 363.
 Arséniure d'hydrogène, 362.
 Atome, 30.
 Atomicité, 29.
 Azote, 266; — Équivalent et poids atomique, 38; — Cycle dans la Nature, 280.
 Bec Bunsen, 405.
 Bicarbure d'hydrogène (voyez *Éthylène*).
 Bioxyde d'azote, 305; — Composition, 308.
 Bisulfure d'hydrogène, 229.
 Bore, 449; — Équivalent et poids atomique, 39.
 Brome, 146; — Équivalent et poids atomique, 37.
 Bromures de phosphore, 346.
 Carbone, 377; — Équivalent et poids atomique, 38; — Propriétés, 386.
 Chalumeau oxydrique, 111.
 Changements d'état, 59.
 Charbons artificiels, 381.
 Charbons naturels, 377.
 Chlore, 118; — Équivalent et poids atomique, 36; — Industrie, 114; — Propriétés, 128.
 Chlorure d'arsenic, 366; — de bore, 453.
 Chlorures d'antimoine, 374; — de phosphore, 345; — de silicium (voyez *Sesqui* et *Tétrachlorure*).
 Classification des métalloïdes, 460.
 Combinaison, 84; — endothermique, 87; — exothermique, 86.
 Combustion des mélanges gazeux, 404.
 Combustions, 174.
 Composés définis, 14.
 Corps composés, 13; — simples, 13.
 Cristallins (Systèmes), 5.
 Cristallisation (Procédés de), 11.
 Cristallographiques (Axes), 5.
 Cristaux (Propriétés physiques des), 9.
 Cyanogène, 427; — Composition, 430; — Transformation en paracyanogène, 61.
 Décomposition, 84.
 Délivescence, 69.
 Densité théorique, 26.
 Dessiccation des gaz, 97.
 Dimorphisme, 12.
 Dissociation, 59, 63; — de l'acide iodhydrique, 80; — de l'hydrate de chlore, 74; — de l'oxyde de cuivre, 72; — des chlorures ammoniacaux, 67; — du bromhydrate d'amylène, 82; — du carbonate de calcium, 64.
 Dissociation et densités de vapeur, 82.
 Dissolution des gaz, 78; — des solides, 74.
 Eau, 181; — Composition, 187; — Dissociation, 52; — Propriétés, 185.
 Eau oxygénée, 197; — Composition, 201.
 Eau régale, 325.
 Eaux douces, 192; — dures, 194; — minérales, 196; — naturelles, 192; — Impuretés, 182.
 Efflorescence des sels, 69.
 Équations chimiques, 47.

Équilibre chimique, 59, 63.
 Équivalents, 18; — en volume, 22.
 Éthylène, 392; — Composition, 395.

Flamme, 403.

Fluor, 112; — Équivalent et poids atomique, 36.
 Fluorure d'arsenic, 366; — de bore, 452; — de silicium, 440.
 Fluorures de phosphore, 345.
 Formène, 389; — Composition, 392.
 Formules de constitution, 33.

Gaz de l'éclairage, 398.

Hémiédrie, 9.
 Hydrate silicioxalique, 448.
 Hydrazine, 284.
 Hydrogène, 101; — Équivalent et poids atomique, 36; — Propriétés, 104.
 Hydrogène arsénié (voyez *Arséniure d'hydrogène*); — phosphoré (voyez *Phosphure d'hydrogène*); — silicié (voyez *Siliciure d'hydrogène*); — sulfuré (voyez *Acide sulphydrique*).
 Hydrotimétrie, 194.
 Hydroxylamine, 284.
 Hypochlorites, 207.
 Hyposulfites, 259.
 Hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, 30.

Iode, 157; — Équivalent et poids atomique, 37.
 Iodures de phosphore, 347.
 Isomorphisme, 23.

Lampe de sûreté, 406.
 Liquéfaction des gaz, 99.
 Loi de Dulong et Petit, 29.
 Lois de Gay-Lussac, 21.
 Lois des combinaisons, 14.

Molécule, 30.

Nitrification, 279.
 Nombres proportionnels, 15; — (Tableaux des), 39.
 Nomenclature, 40.

Oxyde de carbone, 410; — Composition, 414; — Dissociation, 53.
 Oxygène, 167; — Équivalent et poids atomique, 36; — Propriétés, 173.

Oxysulfures d'antimoine, 376.
 Ozone, 176; — Constitution, 179.

Paracyanogène, 431.
 Passage de la notation atomique à la notation en équivalents, 49; — de la notation en équivalents à la notation atomique, 49.
 Peroxyde d'azote, 311.
 Peroxyde de chlore, 208.
 Phosphore, 325; — Équivalent et poids atomique, 38; — Transformation en phosphore rouge, 336.
 Phosphore rouge, 334.
 Phosphorescence, 332.
 Phosphure d'hydrogène gazeux, 339; — liquide, 343; — solide, 344.
 Poids atomiques, 28; — Moléculaires, 25.
 Principe de l'état initial et de l'état final, 89.
 Procédé Boussingault, 171; — Brin, 171; — Chance, 218; — Coignet, 327; — Deacon, 124; — Deville et Debray, 172; — Hargreaves, 141; — Schloësing, 127; — Tessié du Motay et Marchal, 172; — Weldon, 122; — Weldon-Péchiney, 127.
 Protocarbure d'hydrogène (voyez *Formène*).
 Protoxyde d'azote, 301; — Composition, 303.

Sélénium, 263.
 Sesquichlorure de silicium, 443.
 Silice (voyez *Anhydride silicique*).
 Silicium, 436; — Équivalent et poids atomique, 39.
 Siliciure d'hydrogène, 439.
 Soufre, 215; — Équivalent et poids atomique, 37; — Transformations allotropiques, 62, 220.
 Sulfure d'antimoine, 375.
 Sulfure de carbone, 423; — Composition, 426; — Dissociation, 55.
 Sulfures de phosphore, 359.
 Symboles chimiques, 16.
 Systèmes homogènes, 80; — hors d'équilibre, 56; — partiellement hétérogènes, 71; — stables, 56; — totalement hétérogènes, 64.
 Tellure, 264.

Température des flammes, 407.	Transformations physiques et chimiques, 51.
Tétrachlorure de silicium, 442.	Tube chaud et froid, 54.
Théorie atomique, 30.	Valence, 31.
Thermochimie, 88.	Vitesse de propagation de la flamme, 404; — de réaction, 84.
Transformation allotropique du cyanogène, 61; — du phosphore, 336; — du soufre, 62.	

FIN DES TABLES.

APPENDICE (1).

L'ARGON.

Deux savants anglais, Lord Rayleigh et M. Ramsay, sont parvenus, en 1894, à isoler de l'air atmosphérique un corps nouveau qui avait passé inaperçu jusqu'ici, bien qu'il existât dans l'atmosphère à la dose relativement considérable de 1 pour 100.

Cette découverte est, suivant l'expression de Lord Rayleigh, « le triomphe de la troisième décimale ». Le nouvel élément s'est, en effet, montré extraordinairement rebelle à entrer en combinaison chimique, et sa présence n'a pu être décelée que par des anomalies observées dans les mesures de densités gazeuses effectuées avec une grande précision. Cette découverte fait donc ressortir l'importance, au point de vue chimique, des mesures physiques précises.

En cherchant à déterminer la densité de l'azote, Lord Rayleigh observa que les résultats obtenus avec l'azote extrait de l'air par un procédé quelconque étaient toujours plus forts que ceux relatifs à l'azote extrait d'un composé chimique.

Voici quelques-uns des résultats obtenus pour le poids d'azote remplissant un même ballon :

		Moyenne.
Azote extrait de l'air par le cuivre, au rouge.....	2,3103	} 2,3102
» » le fer, au rouge.....	2,3100	
» » l'hydrate ferreux.....	2,3102	
Azote extrait du peroxyde d'azote.....	2,3001	} 2,2990
» du protoxyde d'azote.....	2,2990	
» de l'azotite d'ammonium (purifié au rouge).	2,2987	
» de l'azotite d'ammonium (purifié à froid)..	2,2987	
» de l'urée.....	2,2985	

Lord Rayleigh et M. Ramsay ont vérifié que l'azote *atmosphérique*, après purification, ne présente pas avec l'azote *chimique* de différence capable de subsister lorsqu'il a traversé une combinaison. Ainsi, si

(1) Cet Appendice est le résumé du Mémoire de Lord Rayleigh et de M. Ramsay sur *Un nouvel élément de l'atmosphère*.

l'on fait réagir au rouge l'azote atmosphérique sur le magnésium, on obtient un azoture de magnésium qui, décomposé par l'eau, fournit de l'ammoniaque et celle-ci, en présence d'un hypochlorite, donne de l'azote; l'azote ainsi régénéré a la même densité que l'azote préparé par d'autres procédés chimiques.

La différence entre les deux gaz ne peut provenir non plus d'une transformation allotropique de l'azote, analogue à l'ozone, car l'action de l'effluve électrique ne modifie la densité ni de l'azote chimique ni de l'azote atmosphérique.

Cette anomalie ne peut donc être attribuée qu'à l'existence, dans l'air atmosphérique, d'un corps autre que l'azote, plus lourd que ce gaz et ne se combinant pas avec les substances susceptibles d'absorber l'oxygène. Ce corps a pu être isolé en quantités notables : c'est ce gaz que l'on a appelé *argon*.

Préparation de l'argon. — L'argon peut être obtenu par deux procédés :

1° *Par les étincelles électriques.* — De l'air mélangé d'un excès d'oxygène est soumis à l'action d'une série d'étincelles électriques en présence d'une solution de potasse, qui absorbe le peroxyde d'azote formé (322). Quand il ne se produit plus de diminution de volume, on absorbe l'oxygène restant soit par l'acide pyrogallique et la potasse, soit par l'hydrogène (344), et l'on obtient un résidu gazeux égal à environ $\frac{1}{100}$ de l'air primitivement employé; ce résidu est de l'argon (1).

2° *Par le magnésium au rouge.* — On sait que l'azote peut se combiner directement avec certains éléments (322), en particulier

(1) Il n'est peut-être pas sans intérêt de faire remarquer, à ce propos, l'importance qu'il y a, dans la description des méthodes analytiques, à rapporter les faits tels qu'ils ont été observés. En effet, des expériences anciennes de Cavendish sur la composition de l'acide azotique paraissent démontrer que ce savant avait déjà entrevu l'argon. Voici comment se termine le Mémoire de Cavendish :

« Pour enlever autant que possible l'air phlogistiqué (azote), j'ai additionné le restant d'air déphlogistiqué (oxygène) et continué l'étincelle jusqu'à ce que je ne constataste plus d'absorption. Ayant ainsi condensé autant que possible l'air phlogistiqué (azote), je l'ai abandonné sur une solution de sulfure de potassium pour absorber l'excès d'air déphlogistiqué (oxygène).

» Il me resta alors une petite bulle d'air non absorbée, environ $\frac{1}{120}$ de la quantité de gaz primitivement traitée. Il y a donc une partie de l'air phlogistiqué (azote) de notre atmosphère qui diffère du reste et ne peut être transformée en acide azotique. Elle constitue tout au plus $\frac{1}{120}$ du tout. » CAVENDISH, *Philosophical Transactions*, p. 271; 1788.

avec le magnésium. Cette propriété peut être utilisée pour séparer l'argon de l'azote. C'est le procédé *pratique* que recommandent Lord Rayleigh et M. Ramsay.

L'air atmosphérique est débarrassé de son oxygène par le cuivre chauffé au rouge; le gaz restant, purifié et desséché par la chaux sodée et l'anhydride phosphorique, passe dans un tube contenant de la tournure de magnésium fortement tassée et chauffée au rouge. On fait subir au gaz le même traitement à plusieurs reprises jusqu'à ce que son volume ne diminue plus.

Propriétés physiques. — La densité du gaz, par rapport à l'hydrogène, est égale à 19,9; par suite, la densité par rapport à l'air est 1,386.

D'après M. Olszewski, le point d'ébullition sous la pression atmosphérique est à -187° et le point de fusion à $-189^{\circ},6$. En refroidissant le gaz au-dessous de cette température, au moyen d'oxygène liquéfié, on obtient l'argon solide sous forme d'une masse cristalline ressemblant à de la glace.

La solubilité dans l'eau est à peu près la même que celle de l'oxygène; elle est deux fois plus considérable que celle de l'azote; aussi l'air dissous dans l'eau contient-il une plus forte proportion d'argon que l'air atmosphérique.

Au point de vue de la compressibilité et de la dilatation, l'argon suit les lois de Mariotte et de Gay-Lussac aussi exactement que l'hydrogène entre -87° et $+200^{\circ}$.

Des expériences basées sur des phénomènes d'acoustique ont montré que le rapport $\frac{C}{c}$ des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant était égal à 1,66. Pour les autres gaz, ce rapport est constant et égal à 1,41, sauf pour la vapeur de mercure qui donne également 1,66, et l'on sait que la vapeur de mercure est considérée comme monoatomique (31). Clausius, par des considérations théoriques, avait rattaché l'une à l'autre ces deux particularités de la vapeur de mercure, d'être monoatomique et de donner 1,66 pour le rapport des deux chaleurs spécifiques; les mêmes considérations sont applicables à l'argon, que l'on est ainsi conduit à regarder comme monoatomique. D'après cela, le poids atomique de l'argon serait égal à son poids moléculaire, par conséquent égal à 39,8, double de la densité rapportée à l'hydrogène. Ce ne sont d'ailleurs là que des hypothèses et il faut noter que Lord Rayleigh et M. Ramsay

n'osent pas encore affirmer que le nouveau gaz est un corps simple. Un certain nombre de considérations, notamment celles qui sont basées sur l'apparence du spectre de l'argon, tendraient même à le faire regarder comme un mélange de deux gaz.

Tout récemment, M. Ramsay a publié les résultats de ses nouvelles recherches, qui sont particulièrement remarquables. Il a examiné le gaz que laisse dégager, sous l'action de l'acide sulfurique, un minéral rare, la *clévite*; M. Ramsay a reconnu que ce gaz, qui jusqu'ici était regardé comme de l'azote, était en réalité un mélange d'argon et d'un autre gaz inconnu. Ce dernier est caractérisé par un spectre dans lequel apparaît une belle ligne jaune, très voisine des raies du sodium; cette raie coïncide exactement avec la raie D₃ du spectre solaire qu'on avait attribuée à un élément hypothétique, l'*hélium*. Les résultats obtenus par M. Ramsay semblent indiquer qu'il a isolé cet hélium. De plus, dans le spectre de l'argon retiré de la clévite, il manque un certain nombre de raies du spectre de l'argon atmosphérique; c'est là une présomption de plus pour croire que l'argon atmosphérique est un mélange de deux gaz.

Ces derniers points ne sont pas encore complètement démontrés; nous ne les indiquons que pour faire voir combien s'étendent déjà les conséquences des magnifiques recherches de MM. Rayleigh et Ramsay.

Propriétés chimiques. — La seule combinaison que l'on ait pu réaliser jusqu'ici a été obtenue par M. Berthelot; en soumettant à l'action de l'effluve électrique un mélange d'argon et de vapeur de benzine, il a obtenu un corps résineux analogue à celui que donne l'azote dans les mêmes conditions. Aucun autre corps n'a pu, jusqu'à présent, être combiné avec l'argon.

