

TRAITÉ  
**DE CHIMIE**

GÉNÉRALE, VÉGÉTALE ET ANIMALE

PAR **M. BERZELIUS**

SECONDE ÉDITION FRANÇAISE

TRADUITE PAR M. BERZELIUS, DOCTEUR EN MÉDECINE, PROFESSEUR DE CHIMIE À L'UNIVERSITÉ DE BERLIN

PAR MM. **ESLÉ** ET **HOEFER**

REVUE PAR M. BERZELIUS

À LEIPZIG.

TOME PREMIER



PARIS

CHEZ **FIRMIN DIDOT FRÈRES** FILS ET C<sup>IE</sup>, LIBRAIRES

BOULEVARD DES FILLES-DU-CALVAIRE, 56.

À LEIPZIG.





**TRAITÉ  
DE CHIMIE.**

---

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

---

TRAITÉ  
DE CHIMIE

MINÉRALE, VÉGÉTALE ET ANIMALE,

PAR J. J. BERZELIUS,

SECONDE ÉDITION FRANÇAISE,

TRADUITE AVEC L'ASSENTIMENT DE L'AUTEUR,

PAR MM. ESSLINGER ET HOEFER,

SUR LA CINQUIÈME ÉDITION QUE PUBLIE M. BERZELIUS

A DRESDE ET A LEIPZIG.

TOME PREMIER.



PARIS,

CHEZ FIRMIN DIDOT FRÈRES, LIBRAIRES,

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT ROYAL DE FRANCE,

RUE JACOB, N° 56.

1845.



---

## AVIS DE L'ÉDITEUR.

---

La science n'est pas l'œuvre d'un seul homme ; elle est l'œuvre de plusieurs générations. Mais, à toutes les époques, la science a eu pour représentants les hommes qui ont le plus contribué à ses progrès. La longue et laborieuse carrière qu'a parcourue M. Berzelius, les immenses progrès qu'il a fait faire à la science à laquelle il a, pour ainsi dire, consacré tous les instants de sa vie, doivent nous faire considérer l'illustre chimiste suédois comme le représentant de la chimie moderne.

Le Traité de Chimie de Berzelius a déjà une place marquée dans l'histoire de la science. La dernière édition de ce Traité, que nous offrons aujourd'hui au public français, est comme un testament, par lequel le savant auteur lègue à la postérité l'ensemble de ses idées scientifiques. Il serait donc superflu de faire ressortir ici tout l'intérêt que doit exciter une pareille publication. Il suffit d'être convaincu que l'ouvrage de Berzelius est un guide indispensable pour tous ceux qui s'occupent sérieusement de chimie, car on y trouve exposés dans un ordre méthodique, tous les faits essentiels et toutes les doctrines dont la réunion constitue la science chimique. Jamais aucun répertoire aussi complet n'a été publié.

En raison des additions nombreuses qui ont été

faites par l'auteur, particulièrement dans la chimie organique, cette dernière édition diffère entièrement des éditions précédentes, et peut en quelque sorte être regardée comme un ouvrage nouveau. La traduction en a été faite, sur l'original allemand, avec une exactitude scrupuleuse, sans nuire cependant au génie de la langue française. Malgré de nombreuses occupations, M. Esslinger a consenti à prendre part à ce nouveau travail ; ce qui est pour les éditeurs une garantie de succès, puisque M. Berzelius avait témoigné lui-même toute sa satisfaction de la première traduction de M. Esslinger. Il porte le même intérêt à cette nouvelle édition, pour laquelle il a bien voulu nous communiquer plusieurs additions et rectifications, et qui est publiée avec son approbation.

M. Hocfer, connu par plusieurs importants travaux scientifiques et littéraires, a bien voulu seconder M. Esslinger par sa collaboration.

Ce concours est une garantie de plus des soins apportés par les éditeurs, pour que cette édition mérite toute la confiance du public.



---

---

# PRÉFACE

DE LA

CINQUIÈME ÉDITION ALLEMANDE.

---

Ce n'est pas chose aisée que de se faire un bon plan pour écrire un *Traité* de chimie destiné à l'instruction des commençants. Dans un ouvrage de ce genre, le but n'est pas, comme dans un *Manuel*, de se conformer strictement à l'ordre systématique, mais de disposer les idées de la manière la plus convenable pour mettre la science à la portée de l'intelligence et pour la graver dans la mémoire.

Quelques auteurs se sont astreints à ne parler d'aucun corps avant de l'avoir décrit, afin de mener toujours le lecteur du connu à l'inconnu. On ne saurait suivre une pareille marche en chimie, et ceux qui ont essayé de s'y assujettir ne sont point arrivés à des résultats avantageux. L'attention se repose avec peine sur des objets qui nous sont totalement étrangers, et il est rare que ceux qui n'ont jamais piqué la curiosité présentent beaucoup d'attrait. A mesure qu'on avance dans le domaine de la science, les matières qu'on effleure de temps en temps, et dont on acquiert ainsi quelques notions anticipées, quoique fort imparfaites, intéressent plus, au moment où l'on en rencontre la description complète, que ne font celles qui

sont entièrement nouvelles. Lorsqu'un livre doit servir de guide aux élèves, il n'importe pas moins à l'auteur, qu'à l'historien ou au littérateur, de faire naître la curiosité dans l'esprit du lecteur avant de la satisfaire. L'étude ne cause pas de fatigue quand on atteint ce but; tandis que, si on le néglige, cette même étude devient un travail pénible, qui tient l'esprit continuellement tendu.

Le plan que j'ai adopté n'est pas parfaitement conforme à l'esprit systématique. J'ai cru devoir renoncer à ce plan toutes les fois qu'il me semblait qu'en le sacrifiant je rendrais l'accès de la science plus facile.

Il y a en général deux manières d'exposer la chimie dans un livre écrit pour les commençants.

Tantôt on cherche, autant que cette méthode n'entraîne pas d'inconvénient, à faire une collection de monographies des corps simples, et, quant aux combinaisons dans lesquelles chacun de ces corps est susceptible d'entrer, on les range suivant un ordre quelconque, mais qu'on s'est tracé d'avance, afin de n'être point obligé de décrire un composé deux fois ou même davantage. C'est, à mon avis, sous cette forme que la science se trouve incontestablement réduite à sa plus simple expression, et qu'elle s'inculque le mieux dans la mémoire.

Tantôt on traite d'abord de tous les corps simples; puis on examine, dans un ordre donné, les combinaisons de chacun de ces corps avec tous les autres; ensuite on passe en revue les combinaisons de ces diverses combinaisons les unes avec les autres, de manière à procéder du simple au composé, et de celui-ci à ce qui l'est davantage. Au premier aperçu, cette méthode semble être celle qui remplit le mieux les conditions d'un livre écrit pour les commençants. Ses avantages consistent principalement en ce qu'elle apprend à connaître tous les éléments avant qu'on soit arrivé à l'histoire d'aucun composé; et, comme elle réunit ensemble toutes les combinaisons d'une même espèce, par exemple, toutes celles des corps combustibles avec l'oxy-



gène, elle permet de débiter par l'énonciation des caractères communs à tous les corps compris dans chaque série, par exemple, à tous les corps oxydés. Or, c'est précisément cette exposition générale des traits communs à chaque classe de corps qui caractérise un livre destiné aux commençants, et qui constitue, à proprement parler, la science.

Cependant, il n'est pas nécessaire à celui qui débute de connaître sur-le-champ toutes les substances que la science se trouve forcée d'admettre au nombre des éléments. Beaucoup de ces substances sont ou rares ou d'un faible intérêt, et la description des procédés auxquels on est obligé de recourir, afin de les isoler, exige déjà une masse assez considérable de connaissances pour pouvoir suivre et comprendre cette description. D'autres éléments, au contraire, sont répandus dans la nature, et plusieurs des composés auxquels ils donnent naissance, en s'associant les uns aux autres, constituent les principaux moyens qu'emploie la chimie pour provoquer des phénomènes, pour détruire ou effectuer des combinaisons. C'est par l'étude de ceux-là qu'il faut débiter. L'air, l'eau, et les principes constituants de ces deux corps ; le soufre et le phosphore, avec leurs acides ; l'acide nitrique, le chlore et ses acides ; les alcalis et les terres, tels sont les corps que l'on doit étudier avant tous les autres, et dont la connaissance est indispensable pour s'avancer pas à pas dans le domaine de la science. Au contraire, on peut acquérir une notion parfaitement claire et très-étendue de la partie théorique de la science, quoiqu'on ignore tout à fait ce qui est relatif aux deux tiers des métaux.

La seconde méthode d'exposition a l'inconvénient de trop disséminer les faits, puisqu'il existe un grand nombre de faits qui acquièrent, en les rapprochant d'autres faits, un degré d'intérêt qu'ils ne possèdent pas pris isolément. C'est donc un grand art que de savoir les placer là où ils fixent le plus l'attention. Les combinaisons que

chaque corps forme étant continuellement séparées les unes des autres, la table destinée à les réunir fait souvent une des parties les plus essentielles du livre, et, dans une foule de cas, la description d'un corps vient à être interrompue au moment où elle commençait à devenir le plus attachante, pour être reprise loin de là, dans un autre chapitre, quand l'impression qu'elle avait produite se sera affaiblie ou effacée. En outre, lorsque, dans un livre rédigé d'après cette méthode, on lit, par exemple, la description d'un oxyde après celle d'un autre, l'esprit se partage entre une multitude d'objets d'un intérêt à peu près égal, qui ne sont point liés ensemble par une idée fondamentale, telle que celle du radical envisagé dans toutes ses combinaisons avec les divers corps. J'ai tâché de concilier les avantages de cette méthode avec le principe que l'on suit dans l'autre pour la disposition des matériaux.

La chimie se partage en deux parties d'un caractère bien distinct, la chimie inorganique et la chimie organique. La première partie sera traitée dans les trois premiers volumes; la seconde dans les volumes suivants, à l'exception du dernier, qui renfermera la description d'opérations et d'instruments chimiques, ainsi que l'explication des termes techniques.

Le premier volume de la chimie inorganique traite des éléments qui lient la chimie à la physique, savoir : de la matière et des forces, et de l'influence qu'exercent l'électricité, la lumière et la chaleur sur les phénomènes chimiques, en un mot, des bases sur lesquelles repose aujourd'hui la théorie chimique. Pour la présente édition, cette partie a été rédigée à neuf, conformément aux conclusions qui me paraissent devoir être tirées, avec plus ou moins de certitude, de l'expérience acquise jusqu'à ce jour. Viennent ensuite les métalloïdes avec leurs combinaisons mutuelles; ils sont rangés de manière à ce que l'exposé de chaque métalloïde comprenne les combinaisons qu'il forme avec les métalloïdes précédemment décrits. Quelques-uns de

ces combinaisons ont beaucoup plus d'importance que les autres, et forment des groupes de corps qui ont besoin d'être traités en commun et d'une manière détaillée; c'est pour cette raison qu'ils ont été rapprochés les uns des autres: tels que les oxacides, les hydracides et les sulfides. Parmi les combinaisons mutuelles des métalloïdes, il faut aussi ranger ce que nous appelons radicaux composés, dont quelques-uns sont produits par la nature inorganique. Pour développer quelque part l'idée de radicaux composés et donner des exemples de leurs propriétés, j'ai été obligé d'avoir recours à la chimie organique. Les exemples que j'y ai puisés paraissent parmi les acides à radical composé; comme ils sont tous, à l'exception de l'acide tartrique, des produits de métamorphoses obtenues par la voie de la chimie inorganique, ils appartiennent aussi bien à celle-ci qu'à la chimie organique. Au surplus, dans un ouvrage destiné à des élèves, il s'agit avant tout d'exposer les idées d'une manière claire et complète, et, pour atteindre ce but, il faut faire quelquefois le sacrifice d'un ordre rigoureusement systématique.

Le deuxième volume renferme les métaux et les combinaisons qu'ils forment entre eux et avec les métalloïdes.

Le troisième volume traite des sels formés par les acides, décrits dans les deux premiers volumes. Cette partie sera suivie d'une courte exposition, servant de base au calcul des poids atomiques, et d'une table des combinaisons et des poids atomiques de ceux, parmi les corps élémentaires et parmi leurs oxydes et leurs sels, qui sont le plus généralement employés dans les calculs analytiques. L'expérience semble avoir démontré que des tables aussi étendues que celles de l'édition précédente sont de peu d'utilité pratique.

L'histoire de la science, quelque intéressante qu'elle soit, ne fait cependant pas partie essentielle de la science elle-même. C'est ce qui m'a déterminé à ne pas lui donner place dans mon livre. Cependant j'ai signalé les vicissitudes des théories remarquables; j'ai dit quand et par qui furent découverts les

corps qui ne sont pas connus de toute antiquité, et j'ai cherché à rendre justice aux grands talents qui ont contribué à changer la face de la science ou à en agrandir le domaine, de même qu'à ceux dont les travaux l'enrichissent encore tous les jours. Mais je ne me suis point astreint à l'exactitude minutieuse qui paraît caractériser l'esprit de l'époque actuelle, et qui consiste, en rapportant des observations nouvelles, mais d'une importance secondaire, quoique d'ailleurs intéressantes, à citer le nom du chimiste qui en est l'auteur. Ces citations, et celles des ouvrages dans lesquels les faits ont été puisés, sont nécessaires dans un manuel qui doit servir de mémorial au chimiste consommé; mais elles n'intéressent en rien la science, qui est l'objet exclusif du commençant, et par conséquent d'un livre tel que celui-ci.

Le mérite d'un ouvrage destiné à des élèves ne consiste pas seulement dans l'ordre suivant lequel les objets sont disposés, mais encore dans la manière dont ils sont traités. Je me suis attaché à être clair autant que possible, et, dans les commencements surtout, j'ai agi comme si j'avais affaire à des lecteurs qui n'eussent aucune notion préliminaire de chimie proprement dite. Mais il m'a fallu supposer en eux quelque teinture de physique. J'ai choisi de préférence le style narratif, en évitant avec soin les fréquentes interruptions et subdivisions, qui font en quelque sorte, de la description de chaque corps, le remplissage d'un formulaire imprimé. J'ai cherché à rendre la lecture de mon livre aussi agréable que le comportait la nature des objets sur lesquels il roule.

Je n'ai pu me dissimuler que, quand même l'Être suprême m'accorderait encore la vie et les forces nécessaires pour l'achèvement de l'édition présente, elle sera nécessairement la dernière. Par cette raison, j'ai cru devoir la refondre, de manière à pouvoir y déposer les idées qui finalement ont acquis pour moi le plus de probabilité dans ce long espace de temps pendant lequel j'ai été assez heureux de

pouvoir suivre avec une attention non interrompue le développement de la science, depuis les premières années de la chimie anti-phlogistique jusqu'à nos jours. Je m'estimerai heureux si, parmi tant de choses que l'expérience plus large de l'avenir changera ou rectifiera, il s'en trouve du moins quelques-unes qui soient reconnues justes. Rempli du sentiment de l'incertitude des idées théoriques, dont pourtant nous ne pouvons nous passer, j'ai cherché, en les exposant, à préserver le lecteur d'une confiance en leur rectitude plus forte qu'elles ne me paraissaient mériter. A cet effet, j'ai continuellement dirigé son attention sur ce qu'il y a d'incertain dans le choix des modes d'explication. C'est opposer un grand obstacle aux progrès d'une science que de vouloir répandre la conviction de la vérité de choses qui sont incertaines; car tout ce qui est admis comme vrai n'est soumis à aucun examen ultérieur; et l'histoire de la science démontre que souvent la foi enracinée en certaines idées théoriques, a résisté même aux preuves les plus manifestes de leur inexactitude. Beaucoup de défenseurs du phlogistique eurent besoin d'une exposition longue et laborieuse de la doctrine de l'oxydation pour se convaincre de sa justesse, et, parmi eux, il y eut des hommes de mérite qui moururent en croyant encore au phlogistique. Mais, quoique nos théories ne doivent pas être considérées comme des articles de foi, ce serait pourtant une grande faute que de les abandonner inconsidérément contre cette marchandise légère, qui aujourd'hui est si souvent offerte dans les phrases les plus persuasives, et qui pourtant disparaît après l'éclat d'un jour.

Les changements et additions considérables faits pour cette nouvelle édition, ont été traduits sur le manuscrit suédois, sous la direction de M. le professeur *Wöhler*, qui, par amitié et dévouement pour l'auteur, a bien voulu, malgré ses nombreux devoirs, mettre la dernière main à un travail dont déjà plusieurs éditions ont été présentées au public allemand, grâce à son assistance. Qu'il me soit

permis de lui exprimer ici toute ma reconnaissance de cette nouvelle preuve de sa constante amitié.

Stockholm, novembre 1842.

J. BERZELIUS.



---

---

# INTRODUCTION.

---

*Définition de la chimie.* La nature qui nous entoure, et dont nous sommes nous-mêmes un chaînon, est composée de certains corps élémentaires ou éléments. La connaissance de ces corps, de leurs combinaisons mutuelles, des forces sur lesquelles reposent ces combinaisons, et des lois suivant lesquelles agissent ces forces, constitue *la chimie*.

Quoique la chimie soit considérée comme une science particulière, elle ne l'est réellement pas; elle fait partie de la science naturelle générale, dont les autres parties se trouvent avec elle dans un rapport tel, que l'étude de la chimie suppose nécessairement des connaissances en physique, en minéralogie, en botanique et zoologie. Avant tout, elle exige des connaissances préalables en physique générale, que je dois ici également supposer chez mes lecteurs.

*Aperçu historique de l'origine et du développement de la chimie.* La chimie, ayant exigé tant de connaissances dans les autres branches de la science naturelle, ne pouvait se développer que postérieurement à ces dernières; elle est, en effet, la plus jeune de toutes. A la vérité, on possédait anciennement plusieurs des connaissances qui appartiennent à la chimie; on connaissait la préparation de différents objets indispensables à la vie ordinaire, et l'on exécutait les procédés chimiques nécessaires à leur préparation; mais chacun de ces procédés constituait une connaissance à part. Dès les temps les plus reculés de l'histoire, on savait extraire différents métaux de leurs minerais, on préparait divers sels, tels que le sel ammoniac, le vitriol de cuivre, le blanc de plomb, le verre, différents médicaments, etc., et plusieurs modes de préparation d'alors sont encore en usage aujourd'hui. Généralement, on admet que les premières connaissances, quoique incomplètes, de préparations provenant des opérations chimiques, remontent aux prêtres égyptiens, qui, aux temps les plus reculés de l'histoire de leur pays, temps qui paraissent aussi avoir été ceux de la plus haute civilisation, recueillaient et propageaient, dans leur caste, des

connaissances religieuses et scientifiques. Pour ce qui concerne le nom latin de *chymia* et *chemia*, en grec *χημεία*, on en possède plusieurs dérivations assez probables, sans que pourtant on puisse déterminer avec certitude laquelle est la vraie. On prétend que les prêtres égyptiens avaient désigné, dans leur langage particulier, l'Égypte ou une certaine partie de ce pays par le nom de *Chamia*; dans ce cas, ce nom signifierait la science égyptienne. D'après d'autres, il dériverait du mot grec *χέω* ou *χέωω*, je fonds, et alors *χημεία* signifierait l'art de fondre. Mais la dérivation du mot grec *χυμός*, suc, a aussi beaucoup de vraisemblance. Les expériences chimiques doivent la majeure partie de leur développement à la préparation des médicaments, et comme, dans les temps les plus reculés, ceux-ci étaient le plus généralement préparés avec des sucres végétaux, exprimés ou extraits à l'aide de l'eau, il est assez probable que le nom donné à l'art de les préparer, fut transmis à la longue à la connaissance entière des préparations chimiques. On a aussi supposé que ce nom pouvait être d'origine arabe; car à l'époque où, chez les Arabes, les sciences avaient atteint leur apogée, ceux-ci s'adonnaient, d'après les documents encore existants du septième au dixième siècle, surtout à la chimie. Mais ils paraissent avoir emprunté le nom de leurs prédécesseurs grecs et l'avoir approprié à leur langue, d'où naquit le mot *alchymia*, dans lequel *al* est l'article. Le plus ancien document connu, dans lequel se trouve le mot *χημεία*, est un ouvrage grec sur la chimie, écrit par *Zosimus*, qui vivait dans le cinquième siècle de notre ère.

Les connaissances que l'on avait en chimie, dans ces temps reculés, étaient employées presque uniquement à des buts techniques et à acquérir de la fortune. Ainsi s'éveilla le désir de trouver, par des procédés si peu compréhensibles, les moyens d'arriver promptement à la richesse. En faisant des mélanges pour exécuter des procédés chimiques, on avait vu naître tant de mutations, que l'on commençait à chercher des procédés propres à transformer un métal dans un autre, et à obtenir l'argent ou l'or au moyen de métaux moins chers. Dans l'état où se trouvait alors la science, rien ne s'élevait contre la probabilité de cette supposition, et même aujourd'hui nous ne pouvons y opposer aucune preuve décisive, si ce n'est l'expérience de tentatives infructueuses, continuées pendant environ mille ans. Il n'est donc pas étonnant que cette idée ait surgi et se soit ensuite emparée de tant d'esprits, en les pous-



sant à faire, pendant leur vie entière, des efforts inouïs, et on conçoit aussi que ces tentatives, si continuellement trompées, aient vu s'évanouir tant d'espérances et aient causé si souvent la ruine de ceux qui s'y étaient sacrifiés. La recherche de l'art de produire de l'or avec des matières non aurifères était déjà dans le dixième siècle en pleine vogue, et fut continuée encore pendant plusieurs siècles avec grand zèle; mais ce qui en était résulté jusqu'à nos temps reposait presque entièrement sur les impostures destinées à obtenir des crédules l'or que l'on ne pouvait préparer par voie de composition (1). Comme les travaux destinés à trouver la pierre philosophale étaient en grande partie de nature chimique, on leur appliquait le nom arabe d'alchimie, qui jusqu'alors avait servi pour désigner l'ensemble des connaissances chimiques; mais après que la science se fut graduellement développée et que des pratiques frauduleuses eurent attaché du déshonneur à l'art de faire de l'or, celui-ci conserva seul le nom d'alchimie, tandis que la science reprit son nom primitif de chimie.

L'art de faire de l'or se lia aux essais pharmaceutiques, destinés à produire un médicament propre, non-seulement à guérir toutes les maladies, mais aussi à empêcher l'homme de vieillir, et à rajeunir celui qui était déjà vieux, tout en résolvant le problème d'ennoblir les métaux. Le moyen tant cherché fut appelé *magisterium universale, lapis philosophorum*, etc.

L'expérience acquise par cette voie, pendant environ dix siècles, n'a pas conduit au but cherché; mais elle nous a enrichis d'un certain nombre de faits qui ont hâté le développement de la science. De cet assemblage de faits incohérents sortit, pendant le dix-huitième siècle, une science systématique dont l'étendue est plus que doublée aujourd'hui, c'est-à-dire, dans la première moitié non écoulée du dix-neuvième siècle. Aux universités, on commença dès le dix-septième siècle à étudier la chimie comme science particulière. La première chaire de chimie fut érigée à Iéna, en 1629.

La forme scientifique que la chimie possède aujourd'hui est basée sur l'étude de trois choses, savoir : *la combustion, l'influence qu'exerce l'électricité sur les phénomènes chimiques, et la découverte des proportions fixes dans lesquelles s'unissent les éléments.*

(1) Voyez l'article *Alchimie* dans l'explication alphabétique des termes chimiques, au dernier volume.

La doctrine de la combustion fut établie entre 1770 et 1780 par le chimiste français *Lavoisier*. L'étude des deux autres objets appartient à la fin du dix-huitième et au commencement du dix-neuvième siècle, et doit être attribuée aux efforts communs de différents naturalistes, dont plusieurs sont encore vivants. Je donnerai l'histoire de ces recherches par la suite, aux endroits où elle pourra être mieux comprise et suivie.

La forme scientifique de la chimie appartient proprement à la partie qui traite des corps élémentaires et de leurs combinaisons inorganiques. La chimie organique, c'est-à-dire, la partie qui s'occupe des végétaux et des animaux, autant qu'ils sont du domaine de la chimie, forme, seulement depuis quelques dizaines d'années, l'objet de recherches sérieuses; mais dans ce court espace de temps, cette partie de la science s'est développée plus que la chimie inorganique elle-même, et elle fait encore chaque jour de grands progrès. Elle est le fruit tout nouveau des travaux et des recherches de chimistes qui presque tous vivent encore. Là les influences mystérieuses et inconnues de la vie, qui bravent la spéculation théorique, viennent se mêler aux recherches. Malgré la richesse des faits récemment découverts, cette partie de la chimie est encore trop peu développée pour qu'on puisse réunir ces matériaux en un ensemble scientifique satisfaisant. Elle a besoin de parcourir encore une période de développement pendant laquelle chacun de ceux qui feront plus ou moins facilement des découvertes sur un champ encore peu cultivé, la considérera sous un point de vue individuel, et la jugera d'après des idées qu'il aura lui-même érigées en doctrine et qu'il soutiendra obstinément, souvent sans examiner si elles pourront cadrer avec l'ensemble du système scientifique. Pendant cette période, durant laquelle les idées et les doctrines viennent se croiser, les faits qui s'accumulent doivent être provisoirement classés d'après des principes conventionnels, qui ont du moins le mérite d'en faciliter l'aperçu et de les graver mieux dans la mémoire. Mais il appartiendra aux penseurs des temps à venir d'employer les matériaux qui s'accroissent sans cesse, pour ériger paisiblement, après que les défenseurs des doctrines antagonistes du jour auront quitté le lieu de combat, un système scientifique, qui sera alors ou conservé, ou remplacé, à des intervalles plus ou moins longs, par d'autres plus parfaits.

---

# TRAITÉ DE CHIMIE.

---

## DES MATIÈRES ET DES FORCES.

La chimie s'occupe comme la physique des *matières* et des *forces*, dont la définition appartient aux premiers éléments de la physique, et doit, pour cette raison, être connue du lecteur. Mais pendant que la physique traite de la matière en général, la chimie développe l'idée de *différentes matières* et des propriétés qui les distinguent les unes des autres. De plus, elle s'occupe principalement des effets d'une force dont la physique traite fort peu, savoir : la force par laquelle des matières de nature différente tendent à s'unir les unes aux autres. Cette force a reçu le nom d'*affinité chimique*; mais il serait plus juste de lui donner celui de *force de combinaison*.

La chimie traite, en commun avec la physique, de trois autres objets d'une très-grande influence, savoir : de la *lumière*, de la *chaleur* et de l'*électricité*, que nous ne pouvons appeler ni des matières ni de simples forces; nous ne savons même pas ce qu'elles sont, quoiqu'elles exercent dans la nature morte et dans la nature vivante une influence si essentielle, que, sans leur existence, si toutefois on peut les supposer non existantes, la matière se trouverait dans un état d'inertie absolue. C'est à leur influence que sont dues toutes les réactions qui changent l'état de la matière; elles renferment la dernière cause de l'activité de la matière et des forces qui lui sont inhérentes. Elles ne se manifestent aux sens que par leurs effets : tout le monde sait ce que l'on entend par lumière et par chaleur, et quiconque a vu la foudre et entendu la détonation qui l'accompagne, a appris à connaître un phénomène d'électricité. Mais avec tout cela, celui même qui a fait de leur étude

l'objet de ses recherches, et qui est parvenu à la connaissance des lois d'après lesquelles elles agissent, reste en ignorance sur leur véritable nature, parce que, semblables aux forces, elles ne se manifestent que par leurs effets. Pendant quelque temps on les considérait comme des substances particulières, et comme elles n'ont pas de pesanteur, on les appelait *corps impondérables*. Mais puisqu'elles sont dépourvues du caractère essentiel de la matière, cette désignation renferme un véritable contre-sens et doit, pour cette raison, être rejetée. Quelle que soit cependant leur nature, il faut leur donner un nom collectif, et eu égard à leur analogie avec des forces, nous appellerons la lumière, la chaleur, l'électricité et le magnétisme, des *dynamides*, nom déduit des mots grecs δύναμις, force, et εἶδος, forme, pour désigner une chose ayant de l'analogie avec une force.

*Corps simples et composés.*

Nous appelons *matière* ou *corps* tout ce qui a de la pesanteur; mais ce qui dans les corps est pesant, est de nature fort différente, et il y a des matières de bien des espèces. Nous les divisons en deux parties principales, savoir : en *corps simples* et en *corps composés*.

Nous donnons aux *corps simples* le nom de corps élémentaires ou *éléments*. Autant que la science est parvenue à les connaître, ces corps ne peuvent être réduits en d'autres parties constituantes, douées de propriétés différentes, et c'est à cela que se rapporte la désignation de *corps simples*. Leur nombre est limité; cependant on ne peut pas dire que ce nombre soit définitif, puisque de temps à autre on découvre des éléments qu'on ne connaissait pas encore. Le nombre des corps simples connus jusqu'à ce jour est de 55; ils seront énumérés plus bas.

Les *corps composés* sont formés par les combinaisons des corps simples les uns avec les autres. De semblables combinaisons peuvent contenir deux ou plusieurs substances élémentaires, et on n'a pas encore pu déterminer quel est le plus grand nombre de différents corps simples qui peuvent entrer dans une même combinaison. Ordinairement, ils sont au nombre de deux à six, d'où il suit que le nombre des corps composés possibles est presque illimité. On en connaît déjà des milliers qui ont été plus ou moins bien examinés ou décrits, et grâce aux recherches et aux expériences toujours continuées, leur nombre s'accroît sans cesse.

Dans les anciennes écoles de chimie, on n'admettait que quatre éléments, qui alors étaient considérés comme les substances élémentaires de tous les corps composés : c'étaient le feu, l'air, la terre et l'eau. La première exposition de cette idée est attribuée à *Anaximandre*, philosophe et astronome grec. Elle a passé ensuite dans la doctrine d'*Aristote*, dont l'influence dans les sciences naturelles s'étend jusqu'au dix-huitième siècle. *Lavoisier*, en développant sa doctrine de la combustion et de la composition de l'eau, fit voir que les éléments supposés ne pouvaient plus être considérés comme tels en réalité.

Différents savants de nos jours ont pensé que le nombre des éléments reconnus par la chimie ne saurait en réalité être aussi grand, et que les éléments chimiques pourraient fort bien n'être que des corps composés, dont jusqu'à présent les véritables éléments n'ont pu être isolés. Il est impossible de déterminer si cette supposition est fondée ou non. On se tromperait aussi bien en contestant, sous ce rapport, la possibilité des progrès scientifiques qu'en élevant des hypothèses sur une possibilité qui pourrait bien n'être jamais confirmée. Jusqu'à présent, on n'est jamais parvenu à produire un corps élémentaire à l'aide d'autres corps où il n'eût pas été contenu auparavant, ou à détruire un corps simple de manière qu'il eût cessé d'être ce qu'il était. On avait cherché à démontrer que, dans les fonctions de la nature vivante, les aliments produisaient des corps élémentaires qui n'y avaient pas existé auparavant. Mais quand ces recherches furent plus tard répétées avec plus de circonspection, on vit que ces assertions n'étaient pas fondées.

Par des raisons de philosophie spéculative, on a regardé comme peu probable, que la nature, dont les phénomènes les plus admirables se réduisent, finalement, à des lois et des rapports d'une simplicité extrême, dût contenir plus de cinquante corps élémentaires ; et on a conclu que les éléments admis n'étaient composés que d'un très-petit nombre d'éléments réels. Mais malgré tout le respect pour les recherches purement spéculatives, on doit regarder cette opinion comme une hypothèse non démontrée, jusqu'à ce qu'elle puisse être appuyée sur quelque raison positive. Dans les sciences, rien ne doit être basé sur des possibilités incertaines, et la science ne doit pas être un tissu de conjectures ; elle doit, autant que cela se peut, être un système de réalités démontrées. Nous

n'en bannissons pas pour cela les conjectures ou les hypothèses, dès qu'elles s'appuient sur des faits bien constatés et qu'elles se rapportent à des causes inabordables par la recherche directe, enfin dès qu'elles nous tiennent lieu de connaissances réelles, et que tout ce qui se déduit comme conséquence nécessaire d'une hypothèse ou d'une théorie, est confirmé par la réalité; autrement il n'est pas permis de les y introduire.

Dans un corps composé, doué de propriétés déterminées et invariables, les substances élémentaires dont il est formé sont toujours dans le même nombre et dans la même quantité relative. Ainsi, quel que soit l'endroit où se trouve, par exemple, du cinabre, qui contient comme éléments du soufre et du mercure, il est toujours formé de ces deux parties constituantes dans la même proportion réciproque. Le sel; si généralement connu sous le nom de salpêtre ou nitre, est toujours composé de trois éléments: de potassium, de nitrogène et d'oxygène, dans la même quantité relative.

Les substances qui entrent dans un corps composé peuvent être séparées de différentes manières, par une opération appelée *décomposition chimique* ou *analyse*. Si cette opération s'exécute d'une telle manière que la quantité relative des parties constituantes puisse être déterminée, on lui donne le nom d'*analyse quantitative*, pour la distinguer de l'*analyse qualitative*, opération qui a seulement pour but d'établir quelle est la *nature* des éléments d'un composé, sans égard à leurs proportions, et qui est appelée *analyse qualitative* (1).

L'analyse qualitative a été employée depuis assez longtemps, quoique, dans le principe, d'une manière très-imparfaite; quant à l'analyse quantitative, elle n'a commencé à se développer que dans la seconde moitié du dernier siècle, et elle fait encore chaque jour de nouveaux progrès. Les analyses quantitatives firent voir peu à peu que les éléments se combinent de préférence dans des quantités en poids invariables. Ce fut dès lors un objet de recherches, que de trouver la quantité en poids déterminé, dans laquelle chaque corps élémentaire se combine de préférence avec les autres corps. Le succès qu'on obtint ainsi fit avancer la chimie d'un des plus grands pas qu'elle ait jamais faits vers son développement comme science positive. Mais ce progrès ne fut pas accompli d'un coup. On ne s'aperçut de ces rapports fixes dans la composition

(1) Voyez, pour plus de détails, l'article *Analyse* dans le dernier volume.

des sels qu'en 1770, et sans voir leur portée générale, et ce ne fut que depuis 1800 qu'on commença à les étudier de telle manière, que déjà après les premières dix années révolues, la question pouvait être considérée comme entièrement décidée.

La quantité en poids fixe d'un corps élémentaire qui entre de préférence en combinaison avec d'autres corps, est appelée le *poids proportionnel* ou l'*équivalent* de ce corps. Ces poids sont exprimés en nombres exactement de la même manière que les poids spécifiques, c'est-à-dire, en prenant pour unité le poids proportionnel d'un certain corps élémentaire, et rapportant le poids proportionnel des autres à cette unité. La majeure partie des chimistes a pris pour unité l'équivalent de l'oxygène. D'autres, surtout des chimistes anglais, prennent pour unité le poids atomique double de l'hydrogène, par la raison qu'il est le plus petit de tous, même après avoir été ainsi doublé, et parce qu'on s'était imaginé pendant quelque temps que tous les autres équivalents étaient des multiples par des nombres entiers de l'hydrogène, supposition dont la justesse n'a cependant pu être démontrée par l'expérience. Dans cet ouvrage, nous prendrons pour unité le poids proportionnel de l'oxygène, qui est le plus facile à employer et se prête le mieux à des comparaisons. L'ensemble de nos connaissances sur cet objet est appelé la *théorie des proportions chimiques*.

*Du fondement des proportions chimiques.* — *Des atomes.* Pendant longtemps on s'était imaginé que deux corps élémentaires, en se combinant, se pénétraient, et que c'était de là que provenait cette différence que l'on remarque entre les propriétés du composé et celles des parties constituantes; comme le démontre, par exemple, la grande différence qui existe entre le cinabre et les éléments dont il est composé : le mercure et le soufre. De l'idée de pénétration résultait, avec beaucoup de probabilité, que la combinaison pouvait avoir lieu dans toutes les proportions, de même que la plupart des corps fondus se mêlent les uns avec les autres dans toutes les quantités possibles. Mais les expériences entreprises pour établir les proportions chimiques, démontrèrent que lorsque deux corps élémentaires se combinent dans plusieurs proportions, la seconde est telle, que ou la moitié du poids proportionnel ou le poids entier de l'un des corps se trouve ajouté à la première combinaison. On apprit par l'expérience, que lorsque deux corps élémentaires s'unissent dans plusieurs proportions, cette union a toujours lieu

dans des rapports simples, représentés par un multiple de  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 3, etc., du poids proportionnel du corps élémentaire. Il fut donc évident que les idées de pénétration et de combinaison en toutes proportions ne pouvaient être justes.

Les proportions multiples doivent avoir une cause fondée dans la nature, et quoique cette cause ne pût être l'objet d'une recherche expérimentale qu'autant qu'elle se manifestait par ses effets, on croyait pourtant pouvoir s'en faire une idée, en suivant la loi ordinaire des recherches scientifiques, c'est-à-dire, en remontant des effets aux lois, et en concluant des lois à la cause. Il devint ainsi très-probable que, quoique l'espace rempli par la matière soit divisible à l'infini, une pareille divisibilité ne devait être attribuée à la matière elle-même; mais que la possibilité de la diviser avait une limite infranchissable, de manière que les parties de la matière arrivées à cette limite, résistaient à toute force mécanique tendant à la réduire en parties plus petites encore. S'il en est ainsi (ce qui pourtant ne saurait être ni prouvé ni réfuté directement); si ces particules des corps élémentaires, arrivées au point extrême de division, ont entre elles des rapports simples quant à leurs poids que nous appelons poids proportionnels, et si les combinaisons s'opèrent de telle manière, qu'une particule d'un élément se joigne à une, deux, trois, etc., particules d'un autre, ou que deux particules de l'un s'ajoutent à trois de l'autre, et que ces particules soient retenues ensemble par la force de combinaison, il en résultera que toutes les lois de l'analyse quantitative ont une valeur générale et nécessaire.

Cette idée que les combinaisons des corps élémentaires sont formées par des particules indivisibles, infiniment petites, qui se placent les unes à côté des autres, dans un ordre déterminé, où elles sont retenues par la force de combinaison, n'est certainement autre chose qu'une hypothèse, et le restera probablement toujours. Mais c'est une hypothèse qui, d'une part, découle assez naturellement des faits, et qui, d'autre part, conduit tout aussi bien qu'une théorie démontrée, à des conclusions importantes. Aussi l'emploierons-nous dans ce qui suit, comme une donnée théorique qui facilite singulièrement l'étude de la science. Du reste, cette hypothèse a été si généralement adoptée par nos contemporains, que le petit nombre de ceux qui, par des scrupules louables, quoiqu'exagérés, s'en tiennent aux poids propor-



tionnels, comme seuls démontrés par expérience, doivent, pour être bien compris, faire usage du langage scientifique établi par ce mode d'explication.

Les particules indivisibles ont reçu le nom d'*atomes*, tiré du grec *τομή*, dissection, et de l'*α* privatif. L'idée de semblables atomes s'était déjà présentée à plusieurs philosophes de l'antiquité, qui s'occupaient de spéculations dans les sciences naturelles. Ce mot d'atome a donc été employé depuis longtemps, mais sans qu'on l'ait défini d'une manière aussi précise que nous le faisons aujourd'hui. Ce que nous avons appelé plus haut poids proportionnel, reçoit, dans la théorie que nous venons d'exposer, le nom de *poids atomique*; ce nom exprime le poids relatif des atomes des corps simples et composés, et l'explication que je viens d'émettre, est appelée *théorie atomique*.

Dans l'esprit de cette théorie, nous admettons que, dans la formation d'un composé de deux ou de plusieurs corps élémentaires, les atomes se groupent dans un ordre déterminé tant par la force de combinaison que par le nombre des atomes combinés, et quelquefois aussi par des influences accidentelles, dépendant de circonstances inconnues (surtout dans les combinaisons de nature organique); sous ces influences, le groupement moléculaire peut varier, quoique les éléments et le nombre de leurs atomes soient les mêmes. On obtient ainsi un *atome composé*, qui ne peut être divisé par des moyens mécaniques, parce que la force qui maintient les atomes dans leur union, surpasse de beaucoup toute force mécanique qui tendrait à les séparer.

*De l'isométrie.* Tout corps composé, tant qu'il conserve ses propriétés inaltérées, possède toujours le même nombre relatif d'atomes de corps simples, ainsi que nous l'avons déjà dit plus haut. Mais d'un autre côté les mêmes corps élémentaires, réunis dans un même nombre relatif d'atomes, ne produisent pas constamment des combinaisons douées des mêmes propriétés. Nous connaissons plusieurs exemples de corps composés, qui, avec la même composition, possèdent des propriétés différentes. De ce nombre est le corps que nous avons déjà cité, le cinabre, composé d'un atome de mercure et d'un atome de soufre; ce corps est généralement connu comme belle couleur rouge employée par les peintres. Lorsqu'on cherche à obtenir cette combinaison par la voie chimique, soit en faisant fondre un mélange de soufre

et de mercure dans les proportions indiquées par les poids atomiques, soit en s'y prenant de manière qu'elle se forme au milieu d'un liquide, on obtient un corps composé de la même manière; mais ce composé est noir, et se distingue du cinabre encore par d'autres propriétés. Nous disons alors que la combinaison du mercure avec le soufre offre deux états isomériques, et nous désignons la loi par laquelle les mêmes corps élémentaires, réunis dans les mêmes proportions, peuvent donner naissance à des combinaisons douées de propriétés différentes, par le nom d'*isomérisie*, tiré du grec *ἰσόμερης*, signifiant composé de parties égales.

Quelquefois on parvient à faire passer une combinaison d'un état isomérique à l'autre. Si l'on chauffe, par exemple, la combinaison noire de mercure et de soufre dans un tube de verre, long de quelques pouces, et fermé par le bout inférieur, on remarque qu'elle se volatilise et se transforme en vapeur, qui se refroidit à la partie supérieure du tube et s'y condense sous forme solide, mais transformée en cinabre rouge. Toutefois celui-ci ne peut plus être réduit à l'état de cinabre noir. Si, au contraire, on broie du mercure avec un autre corps élémentaire appelé iode, en prenant un poids atomique du premier et un double poids atomique du second, et ajoutant au tout un peu d'eau pour faciliter le mélange, on obtient bientôt une poudre rouge, semblable au cinabre. Lorsque, après avoir desséché ce corps rouge, on le chauffe dans un tube de verre fermé par le bout inférieur, on voit qu'il se transforme également en une vapeur, qui se condense à la partie froide du tube; mais, cette fois, il se présente sous forme d'une masse cristalline d'un jaune vif, entièrement différente de la poudre rouge. Si maintenant on raye ce corps jaune avec la pointe d'une aiguille, on voit apparaître un trait rouge, à partir duquel la couleur rouge s'étend visiblement de tous côtés, de sorte qu'en peu d'instants la masse entière devient rouge; cependant, si une portion de ce composé s'est trouvée hors de contact avec le reste, cette portion conserve sa couleur jaune. Laisse-t-on le corps jaune sans y toucher du tout, il peut conserver sa couleur pendant plusieurs jours; mais, tôt ou tard, il passera nécessairement de l'état jaune à l'état isomérique rouge. On peut donc, dans cette circonstance, faire passer la combinaison à volonté d'un état à l'autre. Plus tard,

nous apprendrons à connaître des cas dans lesquels le passage d'un état isomérique à l'autre est accompagné d'un dégagement de chaleur, capable de s'élever jusqu'au phénomène de l'ignition.

Il est d'autres corps isomériques qui ne passent par aucun moyen connu d'un état à l'autre ; l'analyse quantitative peut alors seule rendre compte de leur nature isomérique.

Les recherches faites pour connaître les causes de ces états isomériques, ont démontré qu'elles peuvent être de deux espèces : l'une consiste entièrement dans l'ordre particulier dans lequel les atomes des corps élémentaires se sont juxtaposés. Dans les corps composés, qui contiennent plusieurs corps élémentaires et un grand nombre d'atomes de ces corps, cet ordre peut varier de plusieurs manières. Un exemple, qui répand un grand jour sur cette espèce d'isométrie, nous est fourni par deux éthers, qui seront décrits à la chimie organique, savoir : l'acétate méthylique et le formiate éthylique. Ces deux éthers sont composés des mêmes corps élémentaires, savoir : de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, réunis dans le même nombre relatif et absolu ; mais cette réunion a lieu de telle façon que 2 atomes de carbone et 4 atomes d'hydrogène se trouvent placés dans l'acide acétique de la première combinaison et dans l'oxyde éthylique de la seconde. Jusqu'à présent nous ne connaissons aucun moyen pour opérer cette transposition à volonté, ou pour transformer l'une de ces espèces d'éther dans l'autre.

La seconde espèce d'isométrie est d'une nature différente. Plusieurs corps élémentaires ont la propriété singulière d'affecter, sous l'influence de certaines circonstances qui ne sont pas encore déterminées, un état extérieur ou des formes différentes ; ils paraissent conserver ces formes dans plusieurs combinaisons, et peuvent alors causer la différence des propriétés des combinaisons. L'exemple le plus anciennement connu d'un corps élémentaire offrant une pareille différence de formes, nous est fourni par l'état si différent qu'affecte le carbone dans le diamant et dans le charbon de bois ou le noir de fumée calciné. Plus loin, nous verrons que plusieurs autres corps simples se trouvent dans un cas semblable. Il est possible que cette propriété soit particulière à tous les corps élémentaires, quoique jusqu'à présent elle n'ait été observée que dans un petit nombre d'entre eux. Nous ne

sommes pas encore parvenu à nous faire une idée satisfaisante des causes de cette différence de propriétés dans les corps élémentaires; mais nous désignerons ce fait par le nom d'*allotropie* (tiré du mot grec ἀλλότροπος, de nature différente), et nous dirons que le corps élémentaire, le carbone, se trouve, dans le charbon de bois et dans le diamant, dans des états *allotropiques* différents. Dans les cas d'états isomériques, fournis par des corps composés qui, par exemple, ne contiennent que deux corps élémentaires dans lesquels un atome de l'un est combiné avec un atome de l'autre, l'isométrie ne peut provenir d'un ordre différent de juxtaposition des atomes : elle doit avoir pour cause l'allotropie. Les combinaisons du mercure avec le soufre et avec l'iode fournissent des exemples de cette nature; mais il n'est pas possible de déterminer lequel des éléments se trouve dans l'état allotropique. Il se pourrait très-bien que, dans certains cas, ces causes fussent toutes les deux actives.

Il y a des corps qui, dans leur modification isomérique, possèdent un poids atomique plus grand, c'est-à-dire qu'ils renferment un plus grand nombre absolu d'atomes élémentaires que dans une autre modification isomérique, quoique le nombre relatif en soit le même dans les deux. Soient, par exemple, A et B, deux corps élémentaires; admettons qu'une de leurs modifications soit composée de  $A + 2 B$ , une autre de  $2 A + 4 B$ , une troisième de  $3 A + 6 B$ , et ainsi de suite; dans ce cas le poids atomique d'une modification sera 1, 2, 3 fois plus grand que celui de l'autre. Nous donnons à ce fait le nom de *polymérie* (dérivé de πολύς, beaucoup, et de μέρος, partie), pour le distinguer ainsi du véritable état isomérique, dans lequel le poids atomique, c'est-à-dire le nombre relatif aussi bien que le nombre absolu des atomes, est le même.

*Ordres différents d'atomes composés.* Les atomes composés manifestent, comme les atomes élémentaires, une tendance à se combiner avec d'autres atomes composés aussi bien qu'avec des atomes élémentaires. Quand deux atomes composés s'unissent, il en résulte un atome composé d'un ordre supérieur.

Les atomes composés, résultant de la combinaison immédiate de leurs éléments, appartiennent au *premier ordre*. Le nombre des atomes est alors de deux, ou dans la nature organique de trois. Il est sans doute possible que ce nombre aille au delà, mais, jusqu'à

présent, nous n'en connaissons aucun cas bien constaté. En revanche, le nombre atomique de chaque élément peut varier; ainsi, 1 atome de soufre forme avec 2 atomes d'oxygène 1 atome d'acide sulfureux, et avec 3 atomes d'oxygène 1 atome d'acide sulfurique; 1 atome de potassium forme avec 1 atome d'oxygène 1 atome d'oxyde potassique; 2 atomes d'aluminium forment avec 3 atomes d'oxygène 1 atome d'oxyde aluminique; 2 atomes d'hydrogène forment avec 1 atome d'oxygène 1 atome d'eau; 2 atomes de carbone forment avec 2 atomes de nitrogène 1 atome de cyanogène.

Les atomes composés du *second ordre* prennent naissance quand des atomes composés du premier ordre se combinent entre eux, ou quand un pareil atome se combine avec les atomes d'un corps élémentaire qui n'entrait pas auparavant dans sa composition. Des exemples de la première espèce nous sont fournis, quand 1 atome d'oxyde potassique se combine avec un atome d'acide sulfurique pour former un atome de sulfate potassique, ou quand 1 atome d'oxyde aluminique se combine avec 3 atomes d'acide sulfurique pour donner naissance à 1 atome de sulfate aluminique. Des exemples du *second ordre* nous sont présentés, quand 1 atome de cyanogène entre en combinaison avec 1 atome d'oxygène, pour former 1 atome d'acide cyanique, ou avec 1 atome de soufre pour former 1 atome de sulfocyanogène, ou avec 1 atome d'hydrogène pour former 2 atomes d'acide hydrocyanique. Que ces atomes appartiennent au second ordre et non au premier, cela dépend de ce que les corps élémentaires qui se sont joints à la combinaison peuvent se remplacer mutuellement, sans que la nature du cyanogène en soit altérée.

On obtient des atomes composés du *troisième ordre*, quand des atomes composés du second ordre se combinent entre eux, par exemple, quand 1 atome de sulfate potassique se combine avec un atome de sulfate aluminique pour former un atome d'alun. Lorsque 1 atome de ce dernier sel forme avec un certain nombre d'atomes d'eau de l'alun cristallisé, on a un atome composé du *quatrième ordre*; et ainsi de suite.

#### DES FORCES DE COMBINAISON ET D'AGRÉGATION.

Deux forces qui agissent sur la matière, doivent être considé-

rées en chimie : la *force de combinaison* et la *force d'agrégation*. Quoiqu'elles reposent toutes deux, mais surtout la première, sur les dynamides et sur l'influence que celles-ci exercent sur la matière, nous en traiterons ici, pour plus de clarté, indépendamment de leur rapport avec les dynamides.

Dans les ouvrages chimiques, la *force de combinaison* est généralement appelée *affinité*, nom impropre, puisque les corps qui ont le plus de rapports entre eux offrent le moins de tendance à se combiner. La force de combinaison s'exerce entre atomes de *nature différente* (atomes hétérogènes), et tend à les réunir en un corps doué de propriétés autres que celles des deux constituants. La *force d'agrégation*, appelée aussi *cohésion*, agit entre atomes de *même nature* (atomes homogènes), qui n'en éprouvent aucun changement, si ce n'est que sous son influence ils sont très-liés ensemble (adhèrent) avec plus ou moins de force; la force d'agrégation est donc la cause de la cohérence des plus petites particules d'un corps.

Nous savons que la pesanteur dépend d'une force générale d'attraction propre à la matière, et que c'est par elle que les substances séparées tendent à se rapprocher les unes des autres; elle agit aux plus grandes distances. Les forces, au contraire, dont nous parlons ici, ne se manifestent qu'à des distances insensibles. A la vérité, il se présente des cas où la force de combinaison paraît s'exercer à distance; mais cela n'arrive que sous des influences électriques, dont il sera question plus bas, et auxquelles seules cette force de combinaison doit être attribuée.

La force de combinaison, très-forte dans certains corps et moins forte dans d'autres, est si faible dans quelques-uns, que le concours de circonstances particulières est nécessaire pour la rendre active. Dans ce cas est, par exemple, l'or; c'est pourquoi des objets d'or, après avoir été enfouis pendant des milliers d'années, n'ont pas subi la moindre altération; tandis que des pièces en fer, métal doué d'une grande force de combinaison, se conservent, dans les mêmes circonstances, à peine quelques mois sans se rouiller; changement d'état qui repose sur les combinaisons que le métal a contractées. Mais une circonstance remarquable accompagne la force de combinaison : c'est que deux corps, bien que doués d'une force de combinaison très-considérable, peuvent, au contraire, posséder très-peu de tendance à s'unir.

Ainsi, le potassium et le sodium sont des corps qui se distinguent au plus haut point par leur force de combinaison, et cependant ils ont très-peu de tendance à se combiner l'un avec l'autre. Les atomes d'un même corps élémentaire ne possèdent aucune force de combinaison mutuelle; ils n'adhèrent ensemble qu'en vertu de la force d'agrégation. Plus deux corps élémentaires se ressemblent quant à leurs propriétés chimiques, moins ils tendent à s'unir, et le nouveau corps qui résulte de leur combinaison, a tant d'analogie avec ses éléments constituants, qu'il diffère peu d'un mélange mécanique. Plus, au contraire, les corps élémentaires diffèrent de propriétés chimiques, plus la force de combinaison qu'ils exercent les uns sur les autres est grande, et plus aussi les propriétés de leurs composés diffèrent de celles de leurs éléments. C'est là un problème dont je ne pourrai entreprendre la solution qu'en traitant de l'influence de l'électricité sur la matière.

Un corps élémentaire, doué d'une certaine force de combinaison, déplace un corps qui en possède moins, d'une combinaison que celui-ci avait contractée avec un ou plusieurs corps simples : l'élément plus fort se met à la place du plus faible. On donne à ce fait, le nom de *substitution*, et l'on dit que l'un des corps s'est *substitué* à l'autre ou l'a remplacé. Parle-t-on, au contraire, du corps remplacé, on dit que le corps élémentaire plus fort a réduit ou mis en liberté l'autre plus faible, et on désigne cette opération par le nom de *réduction*. Peu de corps élémentaires se rencontrent à l'état libre dans la nature; la plupart d'entre eux s'y trouvent toujours sous forme de combinaison; mais en tirant convenablement parti de l'opération que nous venons de citer, on parvient à les obtenir à l'état libre ou *isolé*. Cette faculté qu'ont les corps élémentaires de se réduire ou de se substituer les uns aux autres, fut autrefois appelée *affinité élective*, désignation qui est aujourd'hui entièrement abandonnée.

*Influence des circonstances secondaires sur la force de combinaison.* Quand deux corps élémentaires A et B ont à peu près la même tendance à se combiner avec un troisième corps C, et que tous les trois présentent un égal nombre d'atomes, de telle manière que le corps C suffit pour former une combinaison avec la totalité de A ou avec la totalité de B, le corps C ne se combine pas seulement avec le corps le plus fort, mais il se partage entre les

deux autres; il résulte de ce partage des combinaisons A C et B C, et des atomes libres de A et de B restent hors de l'état de combinaison. La quantité relative d'atomes A et B non combinés est alors déterminée par la force de combinaison relative qu'ils ont pour C, de telle sorte que A étant le corps élémentaire le plus fort et B le plus faible, le nombre d'atomes libres de A est au nombre d'atomes libres de B, en raison inverse de la force de combinaison de A pour B.

Mais lorsque le nombre d'atomes d'un des corps A ou B est plus grand, ce nombre exerce une telle influence, que, le nombre d'atomes de B étant, par exemple, plus fort que celui de A, B entre en combinaison avec une quantité de C plus grande que celle qui correspond à sa force de combinaison; un certain nombre d'atomes du corps plus faible B déplace alors un certain nombre d'atomes du corps plus fort A, et la quantité d'atomes de B, nécessaire pour déplacer les atomes de A, est, au nombre de ceux-ci, en raison inverse de la force de combinaison de A et B. C'est ce qu'on a appelé : *modification de la force de combinaison par la masse*. Je dois cependant ajouter que ce cas ne se présente jamais, ou rarement; de telle manière que les choses peuvent se passer tout à fait suivant cette loi, parce qu'il est impossible de faire l'expérience sans que d'autres circonstances secondaires viennent s'y mêler. Pour que le résultat réponde à la loi citée, il est nécessaire que A, B, A C et B C se trouvent à l'état de mélange uniforme et sous forme liquide; si, au contraire, une des combinaisons A C ou B C prend la forme solide et se sépare du mélange liquide, elle cesse de prendre part à la lutte d'équilibre, et si, par exemple, aucune partie de B C ne conserve sa liquidité, la quantité entière de C se déposera en même temps que B, quoique A soit doué d'une plus grande force de combinaison. La même chose arrive quand une combinaison A C ou B C est volatile et se sépare du mélange en se volatilisant. Ce cas constitue ce que l'on appelle : *modification de la force de combinaison par cohésion*.

Tout ce qui vient d'être dit des corps élémentaires s'applique également aux atomes composés qui ont de la tendance à se combiner les uns avec les autres.

Quand les corps se trouvent dissous dans un liquide, par exemple dans l'eau, ainsi que cela arrive souvent pour les atomes



de corps composés, la force de combinaison dont jouit l'eau, devient aussi active. Lorsque la combinaison qui doit prendre naissance, est peu soluble dans l'eau, elle s'en sépare dans une proportion beaucoup plus grande; et lorsqu'elle est entièrement insoluble, elle se dépose en aussi grande quantité que les éléments constitutifs le permettent. Le liquide dissolvant est-il autre que l'eau, par exemple l'alcool, la loi reste la même; mais le résultat pourra être tout différent, s'il arrive que la combinaison qui se sépare de l'eau, est soluble dans l'alcool, tandis qu'une autre, soluble dans le premier exemple, y est insoluble; c'est alors cette dernière qui se formera de préférence. Ce cas constitue la *modification de la force de combinaison par insolubilité*. A la fin de la chimie organique, je reviendrai avec plus de détail sur cet objet.

La force de combinaison se trouve à l'état latent dans plusieurs corps, principalement dans les corps élémentaires; mais elle se manifeste par l'application de la chaleur, et tantôt elle s'élève continuellement avec la température, tantôt, après avoir atteint son maximum à un certain degré de chaleur, elle décroît rapidement jusqu'à disparition complète. Ces corps, dont la force de combinaison est à l'état latent, ne contractent point d'union aux températures ordinaires de l'air, ou du moins ils ne le font que très-difficilement. Ainsi, le charbon est aussi inaltérable que l'or : les morceaux de charbon mêlés à la cendre des tombeaux de l'antiquité, se trouvent, après des milliers de siècles, sans avoir éprouvé de changement. Néanmoins, le charbon est un des corps le plus souvent employés en chimie; car, en vertu de la grande force de combinaison qu'il développe à des températures élevées, il déplace les autres corps élémentaires, quelle que soit leur force, de leurs combinaisons, et surtout de celles avec l'oxygène. Dans quelques corps, la force de combinaison intervient à toutes les températures, même aux plus basses. De ce nombre sont le phosphore, le chlore et le potassium. Nous verrons plus loin que les différences de la force de combinaison, provenant du degré de température, tiennent à des phénomènes électriques, desquels cette force semble entièrement dépendre.

La *force d'agrégation* ou *cohésion* se manifeste, ainsi que nous l'avons vu, entre atomes de même nature, et les réunit en un en-

semble commun. Les phénomènes qui dépendent de cette force, rentrent principalement dans le domaine de la physique; mais quelques-uns d'entre eux sont tellement du ressort immédiat de la chimie, qu'il est nécessaire d'en parler ici.

Les corps simples et les corps composés se rencontrent sous trois états d'agrégation différents : ils sont *solides*, *liquides* ou *fondus*, et *aériformes* ou *gazeux*. Ces trois états sont appelés *formes d'agrégation*. Les deux derniers étant un effet de la chaleur, il en sera question dans le chapitre sur le calorique. Pour le moment, nous ne prendrons en considération que l'état solide, qui est indépendant de la chaleur.

Les atomes des corps élémentaires ont sans doute des formes et des dimensions déterminées; mais à cet égard tout est hypothétique. Parmi nos conjectures, celle qui offre le plus de probabilité et qui s'accorde le mieux avec l'indivisibilité admise, consiste à supposer les atomes sphériques. Différentes circonstances semblent aussi prouver que les atomes de tous les corps élémentaires sont de grandeur égale. Au reste, quelle que soit la forme réelle des atomes, nous ne pouvons guère nous les figurer que sous une forme déterminée et régulière, telle que la forme cubique, octaédrique, tétraédrique, sphéroïde, ellipsoïde, etc.; mais toute autre forme que celle de la sphère offre des directions qui admettent plus facilement la possibilité d'une division, par exemple les arêtes et les angles, ou, chez les sphéroïdes ou ellipsoïdes, la direction du plus petit diamètre. De la juxtaposition de plusieurs atomes, dans un ordre déterminé, il doit nécessairement naître des figures solides d'une forme régulière. Si les atomes sont sphériques, chaque atome ne peut être en contact avec un autre que par un seul point, de sorte qu'il reste des interstices entre eux. Entourés de plans, ils pourront se toucher par des faces entières. Au reste, nous n'allons pas nous arrêter davantage à des spéculations théoriques et placées tout à fait hors des limites de l'expérience positive.

Quand des corps qui se trouvent sous un des deux états liquides peuvent prendre la forme solide par l'action libre des forces dont ils sont doués, on obtient des figures régulières solides, appelées *cristaux*. Nous disons alors que les corps *cristallisent*.

La doctrine des cristaux, de leurs différents systèmes ou classes

de formes primitives et de formes secondaires appartenant à chacun de ces systèmes, est purement physico-mathématique et du domaine de la physique, quoique jusqu'à présent on l'ait presque toujours considérée comme appartenant à la minéralogie, où elle sert à distinguer les minéraux. Mais elle est également indispensable en chimie. Néanmoins, ce serait perdre de vue son véritable objet, que d'en traiter dans un ouvrage de chimie destiné à des élèves; je dois donc supposer mes lecteurs déjà initiés dans la connaissance de la cristallographie, tout aussi bien que dans les autres sciences auxiliaires; mais j'exhorte tous ceux qui s'occupent de chimie d'approfondir la cristallographie, parce qu'on l'emploie très-fréquemment dans les recherches chimiques, et que les jugements qu'elle fait porter sont constamment bons.

L'expérience a démontré que les corps élémentaires que nous désignons par le nom de métaux électropositifs, affectent des formes cristallines qui appartiennent au système appelé régulier par les cristallographes, savoir, aux cubes, aux octaèdres réguliers, aux dodécaèdres, et qu'ils prennent, sous l'influence de plusieurs circonstances secondaires, tantôt l'une, tantôt l'autre des formes de ce système. Les corps élémentaires, au contraire, que nous comptons au nombre des métaux électronégatifs, affectent très-rarement une des formes du système régulier.

Quoique des formes appartenant à des systèmes de cristaux différents s'excluent, il arrive pourtant que certains corps élémentaires sont susceptibles de cristalliser de deux manières différentes, de sorte que leurs cristaux se présentent tantôt sous l'une, tantôt sous l'autre de ces formes primitives. Ce phénomène est ordinairement en rapport avec ce que nous avons désigné sous le nom d'état allotropique (voyez page 22). En cristallographie, on lui donne le nom de *dimorphie* (à double forme). On ne sait pas encore avec certitude si un corps peut affecter plus de deux formes. Le phénomène de *dimorphie* se présente aussi dans les corps composés, où il paraît indiquer différents états isomériques.

Il s'agit maintenant de savoir si les atomes dont l'agrégation forme un corps solide, se trouvent en parfait contact. Celui qui n'est pas initié dans la science, ne conçoit pas qu'il puisse en être autrement. Mais si réellement il en était ainsi, aucun corps solide ne pourrait être comprimé de manière à lui faire occuper un plus

### 30 DES FORCES DE COMBINAISON ET D'AGRÉGATION.

petit volume qu'auparavant ; car si les atomes étaient entre eux en parfait contact, ils ne pourraient se rapprocher davantage ; or, nous savons que plusieurs corps sont compressibles et acquièrent, par la pression, une densité plus grande ; ce qui ne saurait être expliqué qu'en admettant que les atomes homogènes dont se compose un corps solide, sont séparés par de petits interstices qui peuvent être diminués jusqu'à un certain point, par des forces mécaniques. En cherchant à nous rendre compte de la cause de ce phénomène, si peu intelligible à quiconque fait les premiers pas dans la carrière des sciences naturelles, nous voyons d'abord que tous les corps se dilatent par l'effet de la chaleur et se contractent par le refroidissement ; cet effet ne peut provenir que de ce que la distance entre les atomes homogènes est augmentée par la chaleur. En songeant maintenant que, quelle que soit la température à laquelle les corps soient soumis, il y aura toujours des températures plus basses auxquelles devront correspondre des diminutions proportionnelles des interstices qui séparent les atomes, on ne peut s'empêcher de croire que l'absence absolue de toute chaleur doit amener un moment où le contact est parfait. Or, nous apprendrons plus loin que ce moment se présente à une température tellement inférieure à celle qui est à notre portée, que la distance des atomes, résultant de la chaleur, aura pu être augmentée considérablement depuis le point de l'échelle du thermomètre, qui indiquerait l'absence absolue de chaleur, jusqu'à celui où nous faisons nos expériences, sans que pourtant cette distance soit assez grande pour devenir sensible. Pour nous faire une idée approximative de la petitesse de cette distance, il suffit de se rappeler que, quelle que soit la pression appliquée aux fragments d'un corps cassé, joints par les faces séparées, nous ne parviendrons jamais à les rapprocher assez pour rétablir la continuité.

La propriété de cristalliser, que possèdent les corps élémentaires, fait voir que les atomes, en obéissant à la force d'agrégation, se disposent en groupes de plusieurs atomes, de manière à donner naissance à une figure symétrique solide. Il est probable que chaque groupe particulier est composé du plus petit nombre d'atomes capables de produire la forme primitive propre à ce système de cristaux. Un pareil groupe d'atomes est appelé *molécule intégrante*, et ces molécules produisent, en croissant, des cristaux

plus grands, qui ont la forme de la molécule primitive, ou affectent, sous l'influence de circonstances accidentelles, les formes secondaires qui en dérivent.

Dans ce cas, il arrive que les distances entre les atomes de ces molécules ne sont pas les mêmes pour les différents corps élémentaires. Pour s'en faire une idée, il suffit, en admettant d'ailleurs que les atomes des corps élémentaires aient la même grandeur, de diviser le poids atomique d'un corps par sa pesanteur spécifique; on obtient alors, pour produit de ces groupes ou molécules, les volumes relatifs, appelés spécifiques, qui ont aussi reçu le nom moins convenable de *volumes atomiques*. Le résultat de ce calcul exprime seulement la grandeur relative de la distance entre les atomes dans les molécules; c'est pourquoi il vaudrait mieux les appeler *volumes moléculaires*.

Les atomes composés, étant formés d'atomes de plus d'un corps élémentaire, par conséquent de plusieurs atomes simples, doivent affecter des formes déterminées qui dépendent du nombre des atomes et de leur mode de juxtaposition; ils appartiennent tantôt à un système de cristaux, tantôt à un autre.

Il a été dit plus haut, que la force de combinaison qui maintient les atomes simples réunis dans un atome composé, était plus grande qu'aucune force mécanique qui tendrait à les séparer, et plus grande aussi que la force d'agrégation qui réunit les atomes homogènes dans les corps dont ils sont l'assemblage. Pour cette raison, la distance entre les atomes des corps élémentaires, qui sont unis par la force de combinaison, est aussi plus petite; et ces atomes peuvent être en parfait contact; car nous ne voyons pas quelle force pourrait s'y opposer. Cette hypothèse reçoit l'appui de l'expérience; car, quand on détermine, comme nous l'avons dit plus haut pour les corps élémentaires, le volume moléculaire d'un corps composé, et qu'on le compare aux volumes moléculaires de ses éléments constitutifs, on obtient très-rarement, et presque par exception, la somme de ces derniers: le volume moléculaire du corps composé est ordinairement plus petit que la somme des volumes moléculaires des corps élémentaires. Nous connaissons des cas où il est même plus petit que le volume moléculaire de l'un des corps élémentaires qui entrent dans sa composition. Cela ne pourrait avoir lieu, si les atomes hétérogènes, entrés en combinaison, n'é-

taient placés plus près l'un de l'autre dans l'atome composé, que ne le sont les atomes homogènes, réunis par la seule force d'agrégation, dans le groupe moléculaire de chaque corps élémentaire. Il résulte de là, que la force de combinaison doit être bien plus grande que la force d'agrégation.

En raison de l'influence qu'exercent le nombre des atomes simples formant un composé, et la manière dont ils sont unis, sur la forme cristalline d'un corps composé, un même nombre d'atomes et la même disposition produisent aussi la même forme cristalline, ou du moins une forme si approchante, que la différence des angles, des arêtes et des sommités, ne peut être appréciée que par les mesures les plus délicates; et comme il est démontré que dans ce cas l'atome d'un corps élémentaire peut, sans changer de forme, remplacer l'atome d'un autre, il semble évident que les atomes des corps simples, qui se remplacent ainsi, doivent être de même grandeur et de même forme. Ce fait, que des atomes composés d'un même nombre d'atomes disposés de même manière, peuvent produire la même forme cristalline, quoique tous les éléments ne soient pas les mêmes, a reçu le nom d'*isomorphie*, dérivé de ἴσος, égal, et μορφή, forme, et les corps qui, malgré leur composition différente, affectent la même forme cristalline, sont appelés corps *isomorphes*. Cette découverte importante fut faite en 1818, par *E. Mitscherlich*.

L'importance scientifique de ce fait repose sur ce que le nombre d'atomes et leur disposition dans un des corps appartenant à une série de corps isomorphes étant déterminé, on les connaît aussi pour les autres. Ajoutons cependant qu'il se présente, quoique rarement, des cas d'isomorphie, sans que cet accord du nombre des atomes et de leur disposition ait lieu. On sait qu'il est possible de construire, avec des matériaux de forme différente, des figures douées de la même forme extérieure, et cela paraît être le cas dans la formation des cristaux naturels; mais quand ce cas se présente, il est très-facile de s'assurer si deux corps de même forme cristalline ou isomorphes appartiennent, par la disposition des atomes, à la même classe.

On a remarqué que les corps composés offraient plus de cas de dimorphie que les corps simples, et que des corps composés dimorphes jouissaient d'une densité plus grande sous une forme que

sous l'autre. Cette circonstance indique une disposition inégale des atomes, par suite de laquelle leur distance est devenue plus petite; de sorte que sous la forme qui implique un plus grand poids spécifique, la distance doit être plus petite.

Autant qu'il nous est permis de juger dans l'état actuel de nos connaissances, des corps qui sont isomorphes sous l'une des formes le sont aussi sous l'autre.

Les corps solides se présentent quelquefois sous forme de cristaux irréguliers ou d'agrégats composés de cristaux très-petits, et souvent microscopiques. Ces agrégats cristallins ne présentent extérieurement aucune forme symétrique; mais la cassure de pareils corps offre des marques distinctes de particules cristallines, car elle est grenue, écailleuse, rayonnée, etc. Cet état est produit quand un corps liquide, qui est sur le point de cristalliser, affecte la forme solide avec tant de rapidité, que les particules ne peuvent pas suivre l'impulsion de la force d'agrégation pour se placer d'une manière régulière.

Tout corps solide n'offrant, ni à sa surface, ni dans sa cassure, des traces de cristallisation, est appelé *amorphe* (de μορφή, forme, et à privatif). Plusieurs corps, qui sont susceptibles de cristalliser, deviennent amorphes en passant rapidement de l'état liquide à l'état solide; mais ils cristallisent dès que ce passage s'opère avec assez de lenteur pour que les molécules aient le temps de prendre, en se groupant, des formes régulières. Les corps, devenus amorphes, par suite d'une transition brusque de l'état liquide à l'état solide, offrent une cassure unie et brillante comme celle du verre et de la résine. Parmi les corps solides, surtout d'origine organique, il en est beaucoup qui ne revêtent aucune forme symétrique ou cristalline; mais plusieurs corps solides, d'origine organique, montrent de la tendance à prendre, dans certaines circonstances, des formes symétriques et déterminées; ces corps entrent comme parties nécessaires dans les conformations du corps vivant au milieu duquel ils prennent naissance. Ces formes ne sont pas déterminées seulement par la force d'agrégation des atomes composés, mais aussi par des influences dues aux fonctions vitales.

Quand on mêle ensemble les dissolutions de certains corps, il se forme immédiatement, ou après quelques moments, des combinaisons qui, étant insolubles dans le liquide, se séparent sous forme solide; le chimiste donne le nom de *précipité* à la combinaison

qui s'est ainsi déposée. Ce précipité n'est d'abord qu'une masse amorphe de molécules, qui, vue par un fort microscope, se présente dans un état floconneux, et se trouve composée de particules plates, rondes, annulaires ou colonnaires, d'une forme toujours indéterminée. C'est que la rapidité avec laquelle l'état solide s'est établi, n'a pas laissé aux atomes le temps de se grouper d'une manière régulière; mais beaucoup de ces précipités sont imprégnés du liquide d'où ils ont été séparés, et se trouvent par cette raison dans un tel état de mobilité, que leurs molécules peuvent, après quelque temps, se placer les unes à côté des autres, de manière à former des cristaux parfaits. Ces cristaux, en général imperceptibles à l'œil nu, se distinguent aisément à l'aide du microscope. Dans ce cas, le précipité, d'abord floconneux et volumineux, se réduit en une poudre plus pesante et d'un volume beaucoup moindre. Le temps nécessaire pour opérer ce changement peut varier depuis quelques moments jusqu'à plusieurs heures. Beaucoup de précipités conservent leur état amorphe primitif, quel que soit le temps pendant lequel on les laisse dans la liqueur. Les précipités qui se forment seulement quelque temps après que le mélange des liquides s'est opéré, affectent presque toujours la forme cristalline dès le premier moment.

Souvent l'état amorphe d'un corps est en même temps une modification isomérique du même corps à l'état cristallin. Quelques chimistes ont, à tort, donné à ce fait une extension trop absolue. L'état amorphe est une modification isomérique d'un même corps à l'état cristallin, toutes les fois qu'un des états isomériques offre moins de tendance à affecter la forme cristalline; mais il n'en résulte nullement que cet état ne puisse, dans des circonstances favorables, se présenter également sous une forme cristalline, qui alors est différente et appartient aux cas de dimorphie.





## DES DYNAMIDES.

---

Les dynamides n'appartiennent pas seulement à l'étude de la physique, mais encore ils se rattachent intimement au domaine de la chimie. Leur connaissance s'étend sur un champ immense. Je passerai sous silence la partie physique en la supposant connue, et je me bornerai ici à rappeler les parties qui sont directement liées aux idées dont le développement va nous occuper.

Il existe un rapport si intime entre les dynamides, que, malgré les différences qu'elles présentent dans leur manière de se manifester, nous avons tout lieu de penser que leurs effets, quoique divers, dérivent d'une même cause première, qui nous est inconnue. Partout où l'une d'elles se fait sentir, on peut, d'une manière quelconque, démontrer la présence des autres, et cela de telle façon qu'elles paraissent presque se confondre les unes avec les autres. La lumière et la chaleur s'accompagnent dans la plupart des cas, et se meuvent avec une vitesse extraordinaire, d'après les mêmes lois mathématiques que le son, qui consiste dans un mouvement d'ondulation de la matière. Il paraît en résulter avec évidence, que la lumière et la chaleur reposent aussi sur un mouvement d'ondulation, qui diffère par la longueur et par la vitesse incomparablement plus grandes des ondes; mais ce n'est pas alors la matière qui est en vibration, puisque la lumière et la chaleur du soleil nous sont transmises à travers l'espace exempt de matière pondérable. Le fluide ainsi soumis au mouvement d'ondulation, nous est inconnu, et je dois renvoyer à la physique pour les conjectures qu'on a formées à cet égard, et qui, présentement, ne contribueraient en rien à la solution des problèmes de la chimie. Pareillement, l'électricité et le magnétisme cessent, dans certaines circonstances, d'être différents; quand l'électricité en mouvement rencontre un obstacle, elle disparaît, et la lumière et la chaleur se manifestent. Ainsi, les quatre agents dynamiques doivent exister partout dans un état dissimulé, et prêts à être mis en activité les uns par les autres; ou bien ils sont, et cette conjecture

paraît assez plausible, les effets différents d'une même cause première, qui, dans des circonstances déterminées, passent d'une modification à l'autre. Heureusement nous n'avons pas besoin de résoudre ce problème si important, pour étudier les effets qu'ils produisent en chimie.

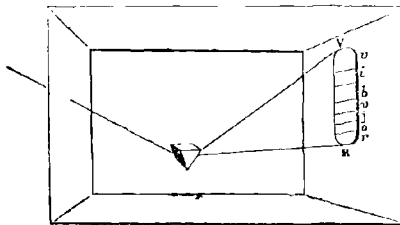
*De la lumière.*

La lumière exerce une action chimique grande et étendue, quoique souvent peu remarquée. Une grande partie des fonctions de la nature vivante en dépend si essentiellement, que, sans cette influence, toute vie cesserait bientôt. La photographie, aujourd'hui généralement connue et à laquelle je reviendrai en parlant des sels d'argent, offre un exemple aussi frappant que remarquable de l'influence de la lumière sur la nature inorganique. Quelques corps, tels que le diamant, le spath-fluor, le sulfure barytique, le sulfure calcique, ont la propriété de luire dans l'obscurité pendant un court espace de temps, après avoir été préalablement exposés pendant quelques moments à une forte lumière solaire, comme s'ils avaient absorbé une portion de la lumière, qu'ils rendent dans l'obscurité, ou, pour me servir d'une comparaison plus exacte, comme une cloche de métal ou un instrument à cordes résonnent pendant quelques moments après avoir été frappés d'un son fort.

Ce n'est pas ici le lieu de décrire en particulier les effets chimiques de la lumière; j'en parlerai en faisant l'histoire des corps dans lesquels ces effets se manifestent. Mais la lumière contient des parties de nature différente qui exercent des actions chimiques opposées. Ces parties peuvent être séparées, et leurs effets différents étudiés à l'aide du spectre solaire. Ce spectre est produit quand on fait passer un rayon de lumière par une petite ouverture dans un espace obscur, où il est réfracté par un prisme de verre ou par tout autre milieu transparent.

Dans la figure 1 ci-contre, R V représente ce spectre avec ses

Fig 1.



sept couleurs principales, désignées par leurs initiales, savoir : le rouge, l'orangé, le jaune, le vert, le bleu, l'indigo et le violet. Cette décomposition de la lumière en couleurs, qui à leurs limites se fondent les unes dans les autres par

des nuances insensibles, nous est manifestée par l'œil; mais il existe un autre partage qui échappe à l'œil: les deux extrémités R et V possèdent des propriétés caractéristiques différentes, qui peuvent être démontrées par d'autres moyens.

*Herschel* l'aîné a découvert que la force calorifique du spectre variait dans ses différentes parties. Ayant placé un thermomètre très-sensible à l'extrémité V du spectre, il trouva que cet instrument n'y était point ou que peu échauffé; mais que, plus on le faisait descendre vers l'extrémité R, plus le mercure s'élevait, et que le plus grand développement de chaleur avait lieu hors de l'image, à une petite distance de l'extrémité rouge; enfin, qu'au delà de cette limite le thermomètre n'indiquait plus aucune élévation de température. Ainsi, des rayons calorifiques invisibles se trouvent placés hors de l'extrémité rouge. D'autres physiciens, en répétant les expériences de *Herschel*, ont obtenu des résultats un peu différents, relativement à l'endroit où la chaleur est la plus forte; mais ces différences ont été plus tard parfaitement expliquées par *Melloni*, qui découvrit que les rayons calorifiques offrent, dans différentes parties du spectre, des inégalités, non-seulement par rapport à leur force calorifique, mais aussi relativement à leur pouvoir de se propager à travers différents milieux; d'où il résulte que le point où se manifeste un plus grand développement de chaleur dépend essentiellement de la matière dont se compose le prisme, si bien que, lorsqu'on emploie, par exemple, un prisme fait avec des plaques de verre et rempli d'alcool ou d'essence de térébenthine, ce point coïncide avec le rayon jaune du spectre.

*Scheele* a découvert que l'extrémité violette du spectre noircit davantage les sels d'argent que ne le font d'autres parties, et que cette propriété diminue vers l'extrémité rouge. *Ritter* fit voir que les sels d'argent sont le plus fortement noircis immédiatement au-dessus de l'extrémité V, et qu'entre ces deux extrémités il y a une opposition bien prononcée. A l'extrémité violette et immédiatement au-dessus, le diamant et les autres corps cités plus haut acquièrent au plus haut degré la propriété d'être pendant quelque temps lumineux dans l'obscurité, propriété qui leur est communiquée d'autant plus faiblement qu'on les éloigne davantage de V dans la direction de R, de sorte qu'elle disparaît tout à fait dans le milieu: un corps qui, placé à l'extrémité violette, était devenu

très-lumineux, perd instantanément cette propriété lorsqu'on l'expose à l'extrémité R.

*Wollaston* parvint plus tard à démontrer que cette opposition entre R et V se manifestait aussi dans les actions chimiques. L'altération qu'éprouvent les sels d'argent à l'extrémité violette, repose sur ce qu'une des parties constituantes du sel se sépare, et que l'argent, dont la force de combinaison a diminué, est plus ou moins réduit; de là la couleur noire. *Wollaston* chercha à prouver que les corps élémentaires dont la lumière violette favorise la séparation, étaient disposés à s'unir sous l'influence de l'extrémité rouge. La difficulté consistait à trouver un corps par lequel ces changements pussent être rendus sensibles d'une manière aussi nette que rapide. Il le trouva dans un papier enduit légèrement d'une dissolution alcoolique de gaiac et rapidement séché : cette résine a beaucoup de tendance à absorber l'oxygène de l'air et à changer alors sa couleur jaune en une couleur verte. Ce changement est beaucoup accéléré par la lumière solaire, qui doit être très-intense. Pour obtenir celle-ci, *Wollaston* employa un grand verre ardent biconvexe, qu'il transforma en un prisme annulaire en le garnissant d'un cercle de papier noir d'un diamètre un peu moindre que celui du verre, de sorte que celui-ci resta découvert jusqu'à une certaine distance du bord. La lumière solaire, introduite dans une chambre obscure à travers ce prisme annulaire, fut décomposée en rayons colorés convergeant vers un foyer commun. Mais par suite de la réfrangibilité inégale de ces rayons, le foyer de chaque couleur se trouva placé à des distances inégales du verre, de sorte qu'il devint facile d'expérimenter à volonté le foyer de chaque couleur. Or, quand le papier coloré en jaune par la teinture de gaiac était exposé au foyer des rayons rouges, il s'y produisait une tache verte, provenant de l'absorption de l'oxygène de l'air; cette tache repassait au jaune après avoir été pendant quelque temps exposée au foyer violet.

En jetant un coup d'œil sur les phénomènes que nous venons de citer, on serait tenté d'admettre qu'il se forme trois spectres : l'un coloré et visible, un autre non visible formé de rayons calorifiques, enfin un troisième également invisible, composé de rayons que l'on a proposé de nommer rayons chimiques, parce qu'on leur a attribué les effets chimiques du spectre. Mais le temps de prononcer sur la probabilité de cette manière de voir ne paraît

pas encore venu. Néanmoins, cette hypothèse trouve un appui assez fort dans le fait nouvellement découvert, que différents milieux, traversés par la lumière, exercent sur ces trois espèces de rayons une force absorbante tout à fait inégale, et qu'en faisant un choix convenable des milieux absorbants, on peut enlever, tant aux parties du spectre qu'aux rayons solaires non décomposés, la majeure partie de leurs propriétés lumineuses, calorifiques ou chimiques, sans que cette action s'étende à un degré sensible aux deux autres.

De ce qui vient d'être dit, il résulte d'une manière assez plausible, que les deux extrémités du spectre exercent différentes actions chimiques qui se trouvent en opposition, en ce que l'une détruit l'action produite par l'autre, ou, en d'autres termes, en ce que l'extrémité rouge produit des combinaisons que l'extrémité violette sépare.

Ces effets chimiques ne sont pas obtenus par la lumière ordinaire du feu, parce qu'elle est trop faible; car, en augmentant son intensité par des moyens artificiels jusqu'au point où elle devient incolore et insupportable à l'œil, comme la lumière solaire, elle acquiert aussi la propriété de produire des actions chimiques.

### *De la chaleur.*

Notre globe reçoit du soleil la majeure partie de sa chaleur, sans que nous puissions nous rendre exactement compte de ce fait. Plusieurs opérations terrestres produisent aussi de la chaleur; par exemple: la combustion, la décharge électrique, le frottement, la percussion, etc. Les corps d'un grand nombre d'animaux entretiennent un dégagement de chaleur continu qui ne cesse qu'avec la vie.

Nous nous en tiendrons ici principalement au développement de chaleur produit par la lumière solaire, et nous prendrons connaissance des autres cas de dégagement de chaleur, en décrivant les phénomènes qui en sont accompagnés.

Supposons que la lumière solaire tombe sur un miroir plan d'argent bien poli, librement suspendu par des fils de fer, et muni d'un thermomètre qui indique les variations de température. Si la surface du miroir est parfaitement polie, sa température ne s'élève-

vera pas au-dessus de celle de l'air ambiant. Les rayons du soleil qui frappent le miroir ne conservent pas leur direction; ils en sont réfléchis, d'après les lois connues. Mais, dès que l'on couvre la surface du miroir d'une couche très-mince de noir de fumée, la lumière solaire n'est plus réfléchie; elle disparaît entièrement, tandis que le miroir devient chaud, même brûlant, quand l'air est transparent et le soleil très-élevé au-dessus de l'horizon; il s'échaufferait davantage encore, si l'air environnant n'enlevait la majeure partie de la chaleur. Qu'est-ce qui s'est passé dans ce cas? Qu'est devenue la lumière? D'où vient la chaleur? Nous ne saurions répondre à ces questions avec parfaite sécurité. De prime abord, on serait tenté de croire que la lumière, dont la marche a été interrompue, a passé à l'état de chaleur; mais plusieurs circonstances s'opposent à cette manière de voir. Quand la lumière solaire traverse un milieu qui s'oppose au passage des rayons calorifiques, comme, par exemple, l'eau placée entre deux plaques minces de verre, la surface métallique noircie ne s'échauffe plus, quoique la plus grande partie des rayons lumineux traverse ce milieu. Emploie-t-on, au contraire, un milieu qui absorbe les rayons lumineux, mais laisse passer les rayons calorifiques, comme, par exemple, le verre rendu opaque par une grande quantité d'oxyde de cobalt ou de manganèse, le miroir noirci s'échauffe, quoique à l'état poli il n'ait que peu ou point de lumière à réfléchir; et dans cet état il n'est pas non plus échauffé par les rayons calorifiques, parce qu'il les réfléchit. A la vérité, nous ne saurions dire ce que devient la lumière en disparaissant ainsi; mais nous pouvons nous en faire une idée par analogie, en nous rappelant que le son s'arrête dans les milieux dépourvus d'élasticité.

La lumière et la chaleur présentent encore d'autres points de différence. La lumière, après avoir cessé d'être rayonnante, n'est plus sensible pour nous, si l'on excepte l'état lumineux dans lequel se trouvent quelques corps soumis à l'influence de la lumière violette; phénomène que plusieurs d'entre eux offrent aussi quand ils sont légèrement chauffés. La chaleur, au contraire, quoique douée du même état rayonnant, continue, même après que ce mouvement a cessé, de se manifester à nous, de produire des effets et de contracter des combinaisons qui paraissent s'effectuer d'après des lois déterminées, tout comme si elle était une matière ou un corps élémentaire; elle peut, après un laps de temps quel-

conque, être dégagée de ses combinaisons, absolument comme un corps élémentaire peut être réduit de ses composés. Cet état de la chaleur délie toutes nos hypothèses; c'est pourtant lui qui offre le plus grand intérêt en chimie. La chaleur prend cet état, quand les rayons lumineux, aussi bien que les rayons calorifiques; sont arrêtés dans leur mouvement par des corps qui ne les laissent pas passer. Elle possède alors la propriété d'échauffer les corps.

Pour distinguer cet état de la chaleur de celui du rayonnement, nous pouvons l'appeler *chaleur absorbée* ou *arrêtée*; mais nous n'admettons pas qu'elle se trouve en repos, car elle tend sans cesse à s'échapper de la surface des corps échauffés, soit par voie de rayonnement, soit en se communiquant directement d'un corps à l'autre. Ce que l'on désigne dans le langage ordinaire par *froid*, ne signifie rien de positif, et exprime seulement la présence d'une quantité de chaleur comparativement moindre.

*Effets de la chaleur sur la force d'agrégation.* Un corps qui est chauffé se dilate dans tous les sens, ainsi que nous l'apprend la physique. Aussi longtemps que la chaleur était considérée comme un fluide, on s'expliquait ce phénomène en admettant qu'elle pénétrait dans les interstices qui séparent les atomes, et qu'elle y occupait un espace d'autant plus grand, que sa quantité était plus grande, en produisant ainsi une dilatation, comme une éponge se gonfle en absorbant de l'eau. Cette comparaison ne peut plus aujourd'hui nous donner une idée juste du phénomène. — Comme il est évident que, par la dilatation, la distance entre les atomes de même nature est augmentée, la chaleur doit agir en raison inverse de la force d'agrégation, c'est-à-dire qu'il doit s'établir entre les atomes homogènes une répulsion qui augmente avec la chaleur et diminue par le refroidissement. Pour prouver que cette répulsion n'est pas une simple hypothèse, on a fait voir que des corps légers, librement suspendus, se repoussaient quand on les chauffait dans un vide parfait. Ce fait peut encore être constaté par d'autres moyens; par exemple, en faisant fondre un sel très-fusible, tel que le carbonate sodique, sur une feuille mince de platine, et chauffant à la flamme du chalumeau l'endroit où le sel se trouve placé. Le sel coule d'abord tranquillement; mais, dès que la place qu'il occupe est arrivée à une forte chaleur rouge, le sel et le métal se repoussent; si bien que le pre-

mier s'écoule à partir du point le plus chaud dans toutes les directions, même, contrairement aux lois de la gravité, vers le haut, quand on tient la feuille de platine penchée. Une goutte d'eau qui tombe au fond d'un creuset de platine chauffé au rouge ne se répand pas, comme d'ordinaire, sur le métal, mais prend une forme sphérique; elle ne touche le métal rouge qu'en un seul point, où elle est retenue par la gravité, jusqu'à ce qu'enfin elle se soit tout à fait évaporée. Mais le creuset étant refroidi avant ce temps, la goutte se répand sur le métal, à une température encore assez élevée, et se vaporise avec ébullition. Cette expérience fait voir que l'attraction qui a lieu entre le métal et l'eau aux températures ordinaires, disparaît à une certaine température, au delà de laquelle elle se transforme en répulsion.

La dilatation des corps par la chaleur s'opère uniformément dans tous les sens, à moins que le corps chauffé ne soit un cristal. En effet, dans les cristaux, la forme régulière repose sur ce que les atomes homogènes sont retenus avec plus de force dans une certaine direction que dans toutes les autres. Or, comme la répulsion produite par la chaleur doit exercer une action moindre, proportionnelle à l'intensité de la force opposée, la dilatation des cristaux n'est pas uniforme dans toutes les directions; il résulte de là que les angles des arêtes des cristaux subissent, à différentes températures, des changements qui pourtant ne sont que très-petits, et qui exigent, pour être reconnus, les recherches les plus exactes. Cette découverte est due à *E. Mitscherlich*.

La dilatation des corps par la chaleur et leur contraction par le refroidissement nous fournissent un moyen d'apprécier l'échauffement relatif produit par la chaleur absorbée; il suffit pour cela de mesurer la grandeur de cette dilatation. C'est sur ce principe qu'est fondée la construction du thermomètre et du pyromètre (1).

*De la température.* L'échauffement relatif ou les degrés de chaleur qui sont indiqués par ces instruments sont appelés la température d'un corps. Il n'a pu être constaté par l'expérience, si cette température a des limites au delà desquelles elle ne puisse plus s'élever ou s'abaisser; mais il est probable qu'il en est ainsi. La limite la plus basse, ou l'absence absolue de chaleur, n'a pu être

(1) La connaissance générale de ces instruments est du domaine de la physique; mais comme ils sont fréquemment employés en chimie, j'en ai donné une description un peu détaillée à l'article *Thermomètre* (dernier volume).



atteinte par la voie de l'expérience ; mais il paraît, par des raisons que je ferai connaître en parlant de la dilatation des gaz par la chaleur, que cette température correspond à environ 273° au-dessous du point de congélation de l'eau (d'après l'échelle centigrade, qui est partout employée dans cet ouvrage). Nous ignorons quelle est la plus haute température que nous puissions produire dans nos essais, car nous ne possédons aucun moyen pour mesurer avec quelque exactitude des températures qui passent une certaine élévation, et nous arrivons à des résultats très-différents, suivant la méthode employée. La plus haute température que nous puissions obtenir, est produite par la décharge de coups électriques, au moyen de conducteurs électriques insuffisants ; mais cette haute température est, pour ainsi dire, instantanée et s'applique seulement à des quantités de matière infiniment petites. Les températures produites par de grands miroirs ardents métalliques, de bonne construction, sont aussi très-élevées ; mais elles varient en raison du pouvoir qu'a le corps échauffé de réfléchir la lumière. L'argent poli ne fond pas, tandis que l'or peut être volatilisé par ce moyen. Les températures les plus élevées qui viennent ensuite, sont produites par la combustion du gaz hydrogène à l'aide du gaz oxygène ; expérience qui sera décrite à l'article hydrogène. Le moyen le plus souvent employé pour la production de hautes températures, c'est la combustion du charbon. A des températures élevées, il arrive que le corps échauffé devient lumineux ; mais le degré de chaleur nécessaire pour produire ce phénomène, varie dans les différents corps. Ainsi les corps solides dégagent de la lumière déjà à environ 500°. Les corps ainsi chauffés commencent alors à répandre une lueur rougeâtre qui ne peut être aperçue à la lumière du jour, mais qui devient très-sensible dans l'obscurité. A la température de 700°, cette lueur rouge est visible, même à la lumière du jour, et, à des températures de 1500° à 1600°, elle devient blanche et éblouissante. L'intensité de la lumière varie aussi suivant les corps ; il en est qui, à une température donnée, répandent une lumière beaucoup plus éclatante que d'autres. Les gaz exigent, pour devenir lumineux, une température beaucoup plus élevée que les corps solides. La petite flamme obtenue par le mélange de gaz oxygène et de gaz hydrogène qu'on emploie dans le chalumeau à gaz (1), répand une lueur bleuâtre si faible, qu'on

(1) Voyez l'article *Gazomètre* dans le dernier volume.

peut bien l'apercevoir dans une chambre obscure, mais sans que les objets les plus proches en soient éclairés. Un fil de platine mince, placé dans cette flamme, devient instantanément lumineux et éclaire tout autour de lui ; mais il fond bientôt, et alors il luit moins fortement. De tout ce qui précède, il paraît donc résulter que la chaleur, accumulée jusqu'à un certain point, commence à passer à l'état de lumière ; mais que l'intensité de ce changement, loin d'être constante pour des températures données, varie en raison de circonstances secondaires.

La chaleur à l'état absorbé est ou *libre*, et alors elle a de la tendance à se communiquer en tous sens ; ou *combinée*, et alors elle n'est pas sensible pour nous.

*Chaleur libre.* Un corps échauffé se refroidit peu à peu en communiquant sa chaleur aux corps environnants moins chauds que lui ; cet échange continue jusqu'à ce que le corps qui avait été plus chaud, soit arrivé à la même température que ceux qui l'environnent. Un corps échauffé, qui se refroidit dans l'air, perd de la chaleur de deux manières. Il s'en échappe une partie de sa surface, par rayonnement, sans contribuer à l'échauffement du milieu à travers lequel les rayons passent ; une autre partie abandonne le corps chaud, en se communiquant immédiatement aux particules des corps environnants, et se propage par ceux-ci d'une particule à l'autre. Cette partie de la chaleur contribue à élever la température des corps dans lesquels elle pénètre. Si nous touchons de la main un autre corps, nous sentons qu'il est froid ou chaud, s'il n'a pas exactement la même température que la main. Ce que nous appelons alors *chaud* n'est que la sensation d'une perte de chaleur qu'éprouve la main ; et ce que nous désignons par *froid* est au contraire produit par le passage de la chaleur de la main au corps touché. Si l'une de nos mains est accidentellement plus froide que l'autre, et la température du corps touché intermédiaire entre celles des mains, on éprouvera la sensation de froid à la main plus chaude, et celle de chaleur à la main plus froide. Nos sens ne peuvent donc jamais servir de mesure exacte pour apprécier la température des corps qui nous environnent, et cela d'autant moins que nous éprouvons, au contact avec les corps de même température, des impressions différentes, suivant qu'ils abandonnent la chaleur avec plus ou moins de facilité.

Quand la chaleur se propage ainsi par communication, il se

trouve que la propagation se fait pour différents corps avec une vitesse différente; nous disons alors qu'ils conduisent inégalement bien la chaleur. Certains corps conduisent si mal la chaleur, que lorsqu'on en entoure de tous côtés un corps chauffé, on peut, pour ainsi dire, y enfermer la chaleur, ou du moins faire en sorte qu'elle ne s'en échappe que très-lentement. Ces corps sont appelés *non conducteurs* de la chaleur.

Ajoutons, toutefois, qu'il n'existe aucun corps parfait non conducteur, et qu'il est impossible d'enfermer entièrement la chaleur libre. Les meilleurs non-conducteurs de la chaleur sont ceux dont l'auteur de toutes choses a, dans sa sagesse, revêtu et entouré les animaux à sang chaud, savoir : les poils, la laine, les plumes et l'air. Viennent ensuite le bois et le charbon de bois. Les corps qui conduisent bien la chaleur sont appelés *conducteurs de la chaleur*; ce sont les métaux. Mais même parmi ces derniers on observe une grande différence dans le pouvoir conducteur. *Despretz*, en comparant la conductibilité de quelques corps, a obtenu les résultats suivants, exprimés en nombres relatifs.

Or. ....	1000,0
Argent. ....	973,0
Cuivre. ....	898,0
Platine. ....	381,0
Fer. ....	374,3
Zinc. ....	363,0
Étain. ....	303,9
Plomb. ....	179,6
Marbre. ....	23,6
Porcelaine. ....	12,2
Terre des fourneaux. ....	11,4

Les corps liquides conduisent également la chaleur en la communiquant directement; mais ils s'échauffent plus facilement que leur pouvoir conducteur ne l'indique, parce que la partie d'un corps liquide qui est chauffée devient, en se dilatant, plus légère, monte en vertu de sa légèreté, et est continuellement remplacée par d'autres parties qui n'ont pas encore atteint le même degré de chaleur; ce mouvement ascendant et descendant continue jusqu'à ce que l'équilibre soit établi. Le pouvoir conducteur des liquides varie beaucoup et dépend principale-

ment de la conductibilité qu'ils possèdent, quand le corps fondu se trouve à l'état solide. Ainsi, le mercure qui, à la température ordinaire de l'air, est un métal liquide, conduit bien la chaleur. L'eau, au contraire, et les dissolutions dans l'eau, la conduisent moins bien, parce que l'eau sous forme solide (glace) est dans le même cas. Il est vrai que l'eau fait refroidir très-promptement les corps chauds; mais cela dépend principalement de ce que la surface du corps chaud se trouve, par tous ses points, en parfait contact avec l'eau; cet effet est encore accéléré par le mouvement dans lequel entre l'eau en se chauffant, comme nous venons de le dire. Si l'on essaye, au contraire, d'enlever, au moyen de l'eau, la chaleur d'un corps chaud qui se trouve immédiatement à la surface de l'eau, celle-ci devient très-chaude au point de contact; mais à quelques pouces plus bas, elle conserve sa température première. Lorsqu'on place un thermomètre renversé, c'est-à-dire, la boule en haut, dans un vase de verre, que l'on y verse de l'eau jusqu'à ce que son niveau dépasse la boule de quelques lignes, et qu'on y ajoute une couche mince d'essence de térébenthine ou d'éther qu'on enflamme, il se passe beaucoup de temps avant que le thermomètre indique la chaleur conduite de la surface enflammée du liquide vers le bas. Les corps gazeiformes seraient en général du nombre des meilleurs non-conducteurs, si le mouvement produit par l'élévation des portions de gaz échauffées, ne mettait le corps chaud continuellement en contact avec de nouvelles portions de gaz non chauffées.

*Chaleur spécifique.* Deux corps différents, qui se trouvent à la même température, ne contiennent pas la même quantité de chaleur, soit qu'on les compare en volumes ou en poids égaux; ils exigent donc, pour s'élever d'un même nombre de degrés, à partir d'une température commune donnée, une quantité inégale de chaleur, et en retour, ils abandonnent, en descendant d'un même nombre de degrés, à partir d'une température commune, des quantités inégales de chaleur. La quantité relative de chaleur que différents corps, pris en poids égaux, renferment à la même température, est appelée *chaleur spécifique*; on la compare à celle de l'eau, prise pour 1,000, exactement comme cela se pratique pour les poids spécifiques. Comme on s'était imaginé que la chaleur était une matière, on avait désigné la chaleur spécifique par le nom de *capacité des corps pour la chaleur*. — Il existe plusieurs

moyens de trouver la chaleur spécifique des corps. Le plus ancien consiste à déterminer la quantité relative de glace à zéro, que différents corps transforment en eau à zéro, en se refroidissant eux-mêmes d'une certaine température jusqu'à zéro. Cette méthode offre l'inconvénient que l'eau ne se sépare pas, de la partie non fondue de la glace, aussi bien que l'expérience l'exige. On a ensuite employé avec plus de succès un autre procédé, fondé sur le degré de chaleur qu'acquiert une quantité assez grande et déterminée d'eau, quand des poids égaux de différents corps qui se trouvent à la même température, s'y refroidissent. D'après une troisième méthode, on observe les temps qui sont nécessaires pour le refroidissement de corps échauffés, quand, placés dans le même étui d'argent ou d'or poli, ils se refroidissent, dans un espace vide, d'un même nombre de degrés, par exemple de  $15^{\circ}$  à  $10^{\circ}$  au-dessus de la température de l'air ambiant. Ces expériences étant du domaine de la physique, j'ai seulement cité les principes sur lesquels elles sont basées.

La chaleur spécifique des corps varie avec la température, et augmente dans une proportion inégale avec l'élévation de celle-ci. Elle est diminuée par la compression et augmentée par la dilatation; ce qui s'observe le mieux sur les corps gazeiformes. Par une compression forte et rapide, l'air s'échauffe tellement, qu'il allume l'amadou ou le coton, comme on le voit dans les briquets pneumatiques. D'un autre côté on peut, par une rapide raréfaction ou dilatation de l'air, en diminuer la température de plusieurs degrés; et tout cela est fondé sur ce que la température s'élève à mesure que la chaleur spécifique de l'air diminue, et *vice versa*; car, dans le premier cas, la quantité de chaleur libre devient plus grande qu'il ne faut pour maintenir la température primitive, tandis que, dans le second cas, elle devient insuffisante à son maintien.

*Dulong et Petit* ont trouvé que la chaleur spécifique des corps élémentaires solides est dans un rapport déterminé avec leur poids atomique; de telle manière qu'en multipliant le poids atomique par la chaleur spécifique, on obtient le même nombre pour tous les corps simples, nombre qui, dans les expériences de ces physiciens, variait de 38 à 39. Cependant, ils trouvèrent quelques exceptions à cette loi. *Régnauld*, répétant plus tard ces expériences, arriva aux mêmes résultats; mais il rencontra cependant

quelques exceptions. Il constata ainsi que la chaleur spécifique est un multiple ou un sous-multiple par un nombre entier de la quantité nécessaire pour produire l'accord avec le principe établi. Les corps qui présentent une exception à la règle, sont au nombre de quatre, savoir : le carbone, l'urane, le bismuth et l'argent. De plus, le carbone a une chaleur spécifique différente suivant qu'il se trouve à l'état de diamant ou à celui de charbon de bois, et dans aucun de ces cas elle ne s'accorde avec la loi. De ses expériences sur la chaleur spécifique des corps composés, *Régnauld* a tiré la conclusion, que leurs chaleurs spécifiques étaient en raison inverse de leurs poids atomiques. Mais les expériences directes offrent des déviations qui ne sauraient être entièrement attribuées à des fautes d'observation. *Schröder* a cherché à démontrer que ces déviations étaient en rapport direct avec la diminution du volume des molécules, diminution qui dépend de ce que la force de combinaison rapproche les atomes hétérogènes, de telle sorte que dans un composé ils sont placés plus près les uns des autres que ne le sont les atomes homogènes sous l'influence de la force d'agrégation (*voyez page 24*). Mais, quoique cette circonstance influe certainement sur la quantité de chaleur spécifique, cet objet ne saurait être considéré comme suffisamment éclairci.

*Chaleur combinée ou latente.* Il est constant que beaucoup de corps solides peuvent être fondus et liquéfiés par la chaleur. Ils passent alors à cet état d'agrégation que nous avons désigné plus haut par le nom d'*état liquide*. Ce passage de la forme solide à la forme liquide ne repose pas seulement sur l'augmentation de la distance des atomes, et cette augmentation n'a pas même toujours lieu, car la glace occupe, par exemple, un plus grand volume que l'eau provenant de sa fusion. Deux autres faits essentiels se sont produits : les atomes ont perdu cette stabilité dans laquelle ils étaient retenus par la force d'agrégation, et ont acquis réciproquement une grande mobilité. De plus, une certaine quantité de chaleur a disparu ou a passé à l'*état latent* ou *combiné*. Ces deux circonstances constituent les principaux caractères de la fusion.

Pour ce qui concerne la première, la solution de continuité d'atomes homogènes, il est facile de rendre sensible comment elle contribue à l'état liquide. Ainsi, lorsqu'on prend un morceau de grès, qui est composé de petits grains ronds liés en-

semble, et qu'on le broie de manière à le réduire en une poudre homogène formée de grains de la même grandeur, on transforme le corps d'abord solide en un corps susceptible d'être transvasé comme un liquide, de prendre facilement une surface horizontale, etc. Tout cela dépend alors uniquement de ce que les particules arrondies ne sont plus maintenues dans leur état de cohésion.

Le passage à l'état latent peut être rendu évident par une expérience très-simple. Si l'on place dans un endroit chaud, à peu de distance l'une de l'autre, deux tasses remplies l'une d'eau à zéro, et l'autre d'un poids pareil de glace réduite en poudre grossière, et qu'on introduise dans chacune un thermomètre, de manière que la boule en occupe le centre, on trouvera que le thermomètre plongé dans l'eau commence immédiatement à monter, et ne s'arrête que quand l'eau a acquis la température de cet endroit chaud. Le thermomètre plongé dans la glace, au contraire, restera invariablement à zéro; cependant la glace fondra peu à peu et se transformera en eau, et seulement quand il ne nagera plus à la surface de celle-ci que très-peu de glace, le thermomètre commencera à monter un peu; mais il descendra de nouveau à zéro dès qu'on remuera la glace contenue dans l'eau. Pendant ce temps, les deux tasses ont absorbé la même quantité de chaleur, et celle qui contient la glace en a même absorbé plus que l'autre, puisqu'elle est restée froide, et que la chaleur passe d'autant plus rapidement d'un corps chaud à un corps froid que la différence de la température est plus grande. Nous voyons donc que, dans ce cas, la chaleur a disparu ou est devenue latente.

Tant qu'on regardait la chaleur comme une matière, on s'expliquait ce phénomène en admettant que le corps solide entrait en combinaison chimique avec la chaleur, et que le corps fondu était à l'état de combinaison, dans lequel la chaleur était retenue par le corps solide. De là l'expression de chaleur *combinée*. Quoique cette explication n'ait plus de valeur aujourd'hui, puisque la chaleur ne saurait être plus longtemps considérée comme une matière, nous n'avons rien de plausible à mettre à sa place.

Le phénomène si remarquable de la chaleur latente a été découvert par *Joseph Black*, dont le premier mémoire date de 1762. Il fut ensuite mieux étudié, soit par *Black* lui-même, qui continua

ses expériences pendant bien des années, soit par *Lavoisier*, de *Laplace* et *Wilcke*. L'explication si simple, et alors si juste, que j'ai citée plus haut, fut donnée par *Black* et adoptée par ces derniers physiciens, et, à vrai dire, elle est certainement encore aujourd'hui celle qui rend le mieux compte du phénomène. En effet, il n'est pas difficile de concevoir que la chaleur accumulée consiste en une vibration des plus petites particules de la matière, que cette vibration est semblable à celle qui produit le son d'une cloche, et que la propagation de la chaleur par des conducteurs est due à la communication de cet état de vibration. Mais il n'est pas aussi facile d'admettre que la chaleur latente repose aussi sur de pareilles vibrations. Quoi qu'il en soit, la chaleur latente qui n'exerce aucune action, ni sur nos sens ni sur le thermomètre, existe dans le corps fondu, et s'y maintient pendant des milliers d'années si le corps ne se solidifie pas; mais, dès que cette solidification a lieu, la même quantité de chaleur qui était devenue latente pendant la fusion, reparaît et agit de nouveau sur nos sens et sur le thermomètre.

Pour démontrer par une expérience très-simple la réapparition de la chaleur pendant la congélation d'un corps fondu, il suffit de placer, dans un endroit soumis à une température de quelques degrés au-dessus de 0°, mais ne dépassant pas —5°, un vase rempli d'eau, préalablement privée d'air par l'ébullition, et muni d'un thermomètre. Si l'on agite le liquide rapidement avec le thermomètre au moment où la température de l'eau est descendue à —3° ou —4°, on trouvera qu'il se transforme en un magma d'aiguilles de glace, et que le thermomètre monte à zéro, ce qui ne serait pas arrivé, au moment de la congélation, s'il ne s'était dégagé assez de chaleur pour que la masse entière d'eau se fût échauffée de 3 ou 4 degrés.

Une autre expérience peut facilement être exécutée à une température plus élevée; c'est la suivante : On prend gros comme un chènevis de sous-phosphate plombique (sel que l'on rencontre assez souvent dans la nature sous le nom de plomb phosphaté), et on le fait fondre au chalumeau, en une boule que l'on doit bien observer pendant le refroidissement. On voit alors arriver un moment où celle-ci se solidifie, en prenant la forme d'un cristal polyédrique, et, dans cet instant, la masse qui déjà s'était refroidie jusqu'au-dessous de la chaleur rouge, redevient, pour un



instant, incandescente, phénomène visible au jour, mais mieux encore à la lumière artificielle. Plusieurs corps qui cristallisent au moment de la solidification sont dans le même cas; il n'en est pas ainsi de ceux qui passent à l'état solide, seulement par suite de l'abaissement de la température, et non sous l'influence d'une force positive, agissant subitement. Par la suite, nous ferons connaître un grand nombre de cas où des quantités de chaleur latente deviennent libres.

Chaque corps fond à une température déterminée et invariable, que l'on appelle tantôt *point de fusion*, tantôt *point de solidification* ou *de congélation*, parce que la température à laquelle un corps passe en se refroidissant de l'état liquide à l'état solide, est la même que celle à laquelle il passe de l'état solide à l'état liquide. Quand des corps fondus cristallisent en parfait repos, il arrive souvent que la température descend de plusieurs degrés au-dessous du point de solidification, avant que la cristallisation ait lieu; mais, dès qu'elle commence à se manifester, un thermomètre plongé dans la masse remonte jusqu'au point de solidification, et s'y maintient jusqu'à ce que la masse entière ait pris la forme solide; après quoi il descend de nouveau, parce qu'il ne se développe plus de chaleur latente. Dans ces cas, il est très-facile de déterminer le point de solidification d'un corps avec la plus grande exactitude.

Le point de fusion varie très-considérablement pour des corps différents; ainsi le mercure fond à  $40^{\circ}$  au-dessous de zéro, l'eau à zéro, la cire à  $+65^{\circ}$ , l'étain à  $+228^{\circ}$ , le plomb à  $+312^{\circ}$ ; les points de fusion du cuivre et du fer sont trop élevés pour pouvoir être indiqués avec certitude, et celui du charbon n'a même jamais été déterminé.

Un corps fondu, dont la température va toujours en s'élevant (1), augmente de volume jusqu'à ce qu'il passe enfin à l'état *aériforme*.

Si le corps liquide est chauffé par sa partie inférieure, il se forme, au fond du vase exposé à la chaleur, des bulles de gaz qui s'élèvent sans cesse dans le liquide et viennent crever à sa surface: le gaz se répand dans l'air et s'échappe. L'ébullition de l'eau

(1) Cette règle souffre quelques exceptions, qui seront indiquées en temps et lieu; ainsi, l'eau se contracte depuis  $0^{\circ}$  jusqu'à  $+4^{\circ}$ , et ne se dilate qu'à partir de ce point.

nous fournit un exemple généralement connu de ce phénomène. En observant de l'eau chauffée dans un vase, on voit, avant qu'elle entre en ébullition, des bulles d'air s'élever du fond et disparaître avant d'arriver à la surface du liquide. En même temps, il se fait entendre un son particulier, qui cesse entièrement au moment où les bulles atteignent la surface de l'eau. Cela tient à ce que le liquide est transformé en gaz au fond du vase immédiatement exposé à la chaleur, avant que les couches supérieures aient acquis la température nécessaire pour subir le même changement; les bulles qui s'étaient élevées, se condensent alors à la partie supérieure du liquide, et produisent, en s'affaisant, le son, qui cesse entièrement dès que les bulles ne sont plus condensées.

La température à laquelle un corps passe à l'état de vapeur est appelée point d'ébullition, ou bien point de condensation, car la vapeur reprend, en se condensant par le refroidissement, l'état liquide à la température qui coïncide avec le point d'ébullition. Le point d'ébullition pour les corps différents varie. Lorsqu'il est bien au-dessous de zéro, les corps restent nécessairement gazeux à la température et à la pression ordinaires de l'air. Les corps qui ont leur point d'ébullition à peu de degrés au-dessus de zéro, reçoivent en général le nom de *corps volatiles*, parce que, introduits dans des vases ouverts, ils se volatilisent très-promp-tement aux températures ordinaires de l'air. D'autres ont leur point d'ébullition assez élevé pour que la chaleur de l'air contribue très-peu à leur volatilisation. L'éther ordinaire bout à  $+36^{\circ}$ , l'alcool à  $+78^{\circ}$ , l'eau à  $+100^{\circ}$ , l'acide sulfurique à  $+326^{\circ}$ , le mercure à  $+356^{\circ},5$ . Enfin, il est des corps qui, tels que le zinc, n'entrent en ébullition qu'à la chaleur rouge, et d'autres qui peuvent même être chauffés jusqu'au rouge blanc sans se volatiliser; ces derniers sont appelés *réfractaires*, expression qui est aussi appliquée aux corps qui ne fondent pas à de très-hautes températures. On a lieu de croire que tous les corps élémentaires se transforment, à une certaine température, en gaz, mais que, pour plusieurs d'entre eux, cette température est si élevée, que nous ne pouvons la produire artificiellement. Si des fils métalliques très-déliés, par exemple des fils d'or ou de platine, sont réduits en poussière par la décharge électrique, c'est que, transformés en gaz par une température momentanément très-élevée,

ils se condensent sous forme de poussière et se déposent sur les corps voisins, comme, par exemple, dans l'expérience connue où le fil métallique est placé entre deux plaques de verre. D'un autre côté, il est un grand nombre de corps composés qui ne peuvent affecter la forme de gaz, parce qu'à une température inférieure au point d'ébullition, leurs parties constituantes sont changées par l'effet de la chaleur, au point d'être désunies. Plusieurs corps solides passent immédiatement de l'état solide à celui de gaz sans être entrés auparavant en fusion; cela arrive toutes les fois que les points de fusion et d'ébullition se trouvent très-près l'un de l'autre : la partie qui s'en va sous forme de gaz enlève à la partie restante assez de chaleur pour l'empêcher d'atteindre le point de fusion. Mais ces mêmes corps peuvent être fondus, ainsi que nous allons le voir, dès qu'on élève le point de fusion par une forte pression atmosphérique.

En effet, le point d'ébullition n'est pas constant pour les mêmes corps : il varie en raison de la pression de l'air. Plus celle-ci est forte, plus le point d'ébullition s'élève, et *vice versa*. Lorsque nous citons les points d'ébullition sans indication de la hauteur barométrique, il est sous-entendu que cette dernière est de  $0^m,76$ . Un corps volatile étant chauffé en vase clos, l'ébullition cesse bientôt et ne recommence pas tant que le vase résiste; car la pression qui est exercée par le gaz déjà formé s'oppose à la formation de nouvelles portions de gaz; mais aussitôt que le vase éclate, d'autres quantités très-grandes du liquide restant se transforment en gaz, subitement et avec explosion; c'est ce dont les explosions des machines à vapeur fournissent des exemples malheureusement trop fréquents.

A mesure que la pression diminue, le point d'ébullition diminue dans le même rapport, et, dans le vide, on peut faire bouillir l'eau à toutes les températures. Voici une expérience qui frappe ordinairement celui qui la voit pour la première fois : On prend un matras de verre à col étroit, on le remplit jusqu'au tiers d'eau bouillante, on le ferme ensuite exactement par un bouchon de liège à travers lequel on a fait passer un tube de verre, dont l'extrémité extérieure ait été étirée en une pointe fine; tout étant ainsi disposé, on fait bouillir l'eau dans le matras, et on la tient en ébullition pendant un quart d'heure ou une demi-heure, afin de chasser tout l'air atmosphérique; après quoi on ferme à la

lampe la pointe du tube de verre. En retirant alors le matras de suite du feu, on voit que l'ébullition cesse; mais, dès qu'on le plonge jusqu'au col dans un vase rempli d'eau froide (et plus elle sera froide mieux cela vaudra), l'eau recommence à bouillir avec une extrême violence. En effet, après l'expulsion de l'air atmosphérique, il ne se trouve au-dessus de l'eau que de la vapeur aqueuse, qui se condense dès qu'on refroidit le matras; il s'établit donc un espace vide dans lequel l'eau, qui se refroidit plus lentement, continue à bouillir pendant quelque temps.

Une circonstance qui s'explique moins facilement, mais qui influe aussi sur le point d'ébullition, c'est la présence de corps anguleux dont les arêtes et les angles paraissent, pour ainsi dire, répandre le gaz en abondance. Si l'on chauffe de l'eau et qu'on la retire du feu lorsqu'elle est en pleine ébullition, elle cesse de bouillir; mais si on y jette alors une petite quantité d'un corps pulvérulent insoluble, elle entre de nouveau en ébullition, et avec tant de violence, qu'elle déborde souvent le vase; en même temps, la température descend d'environ 1 degré. *Cay-Lussac* a fait voir que, dans des vases métalliques, l'eau bout à  $1^{\circ}\frac{1}{3}$  au-dessous de la température qu'elle exige pour entrer en ébullition dans des vases de verre ou de porcelaine à surfaces parfaitement lisses. C'est pourquoi le point d'ébullition de l'échelle thermométrique ne doit pas être déterminé par la simple ébullition de l'eau dans des vases métalliques; pour le déterminer, on tient le thermomètre au-dessus de l'eau, dans l'espace occupé par la vapeur, en se servant, pour cette opération, d'un appareil particulier. — L'ébullition qui se manifeste à une température inférieure au point d'ébullition ordinaire, ne dépend cependant pas de ce que le métal conduit mieux la chaleur que le verre; car, dans des vases de verre, l'eau bout à la même température que dans des vases métalliques, dès qu'on y introduit de la limaille ou un fil de métal, particulièrement de platine; dans ce cas, le gaz formé par l'ébullition part du métal sous forme d'un courant continu. Cette propriété qu'ont les corps pointus ou anguleux de faciliter le développement des gaz au milieu d'un liquide, se manifeste dans un grand nombre de cas. Ainsi, lorsqu'un liquide contient en dissolution un gaz et qu'on y jette une poudre, il se forme un dégagement de gaz à partir de chaque grain de la poudre, de sorte que la masse entière entre en effervescence. C'est ce qu'on

observe lorsqu'on mêle du sucre en poudre avec du vin de Champagne. Si l'on introduit une bande de papier humide et usée au bord dans un verre rempli de ce vin, on y voit de nombreuses bulles de gaz s'accumuler. Ce phénomène peut durer plusieurs heures.

*Gaz. Van Helmont* a le premier employé le nom de gaz, en remarquant qu'il se dégagait d'un liquide en fermentation un air différent de l'air atmosphérique. Il lui donna le nom de *gaz*, dérivé du nom hollandais *gascht* (écume, masse en fermentation). Depuis lors, le nom de gaz a été appliqué à tous les corps aériques. Ainsi, l'on dit gaz oxygène, gaz hydrogène, gaz acide carbonique, pour désigner l'oxygène, l'hydrogène, l'acide carbonique à l'état de gaz.

Pour ce qui concerne la permanence de l'état gazeux, on divisé les gaz en trois classes, savoir : les gaz *permanents*, les gaz *coercibles* et les gaz *non permanents*.

1° *Gaz permanents*. Ces gaz n'ont pu être réduits à l'état solide ou à l'état liquide, ni par le refroidissement, ni par la pression, ni par l'emploi simultané de ces deux moyens. Leur nombre est limité. Les plus remarquables de tous sont les trois gaz simples; le gaz oxygène, le gaz nitrogène et le gaz hydrogène; les deux premiers constituent, par leur mélange, l'air atmosphérique. *Perkins* a assuré que ce dernier commençait à se condenser à une pression de 600 atmosphères, et que sous celle de 1200 atmosphères il était parfaitement liquide; mais l'expérience ayant été faite dans un appareil de métal qui empêchait de voir ce qui se passait, la liquéfaction de l'air ne peut pas être regardée comme une chose parfaitement certaine, quoiqu'elle ne soit pas dénuée de probabilité. Le volume de ces gaz est en raison inverse de la pression (loi de Mariotte). On a souvent pensé que la permanence des gaz pouvait tenir à une cause qui leur était particulière; mais autant qu'il nous est permis de croire, cette permanence ne peut provenir que de ce que le point de condensation de ces gaz est très-bas, à environ 200° au-dessous de 0°; car nous verrons plus bas, que les gaz même qui ne sont pas permanents supportent, à un certain nombre de degrés au-dessus de leur point de condensation, une forte pression, et se comportent comme des gaz permanents.

2° *Gaz coercibles*. Nous appelons ainsi les gaz dont le point de

condensation s'approche tellement du point de congélation de l'eau, qu'ils conservent, aux températures ordinaires de l'air, l'état aériforme, tandis qu'ils se condensent et passent à l'état solide ou liquide, soit par le refroidissement, soit par la pression, ou par l'emploi simultané de ces deux moyens. La plupart des gaz appartenant à cette classe étaient considérés comme des gaz permanents, il y a à peine quelque dizaine d'années; mais, en 1825, *Faraday* réussit à les condenser par un procédé très-simple : il tira parti de leur propre pression, en les développant dans des vases clos. A mesure que le gaz se dégageait, il se trouvait de plus en plus comprimé, de sorte que la portion formée à la fin se séparait sous forme d'un liquide. L'expérience a démontré que plusieurs de ces gaz n'exigent, à une température de  $+7^{\circ}$  à  $+10^{\circ}$ , qu'une pression de 4 à 5 atmosphères pour se condenser, et encore une pression moindre à des températures inférieures à zéro. D'autres gaz supportent à  $+10^{\circ}$  une pression de 50 à 60 atmosphères avant de se condenser, tandis qu'à zéro ils n'exigent que de 30 à 40 atmosphères.

Ces gaz, soumis à la pression, s'éloignent d'autant plus de la loi de Mariotte, que leur condensation s'opère plus facilement, c'est-à-dire qu'elle a lieu à un point plus élevé de l'échelle thermométrique; mais à un certain nombre de degrés au-dessus de leur point de condensation, ils se rapprochent de plus en plus de cette loi.

3° *Gaz non permanents.* Nous appelons ainsi les gaz qui sont produits par l'ébullition et dont le point de condensation est plus élevé que les températures ordinaires de l'atmosphère, de sorte que, dans les circonstances ordinaires, ils sont toujours à l'état solide ou liquide. Ils sont formés par tous les corps dont le point d'ébullition dépasse  $+25^{\circ}$ .

Les gaz non permanents sont refroidis et condensés par l'air dans lequel ils se répandent, et leurs particules très-déliées troublent la transparence de l'air et le rendent brumeux. Ces particules consistent, du moins pour ce qui concerne le gaz aqueux, soit en gouttelettes microscopiques, soit en petites bulles, qui restent longtemps suspendues dans l'air. C'est ce qu'on appelle la *vapeur*, et c'est cet état qu'affecte l'eau dans les nuages et le brouillard. Quelques physiciens emploient le mot de vapeur pour désigner des gaz non permanents; mais en changeant ainsi le

sens que l'usage ordinaire de la langue attache à ce mot, on se prive en science d'un nom particulier pour désigner cet état des corps.

Quand des gaz non permanents sont condensés par des corps solides, ils se déposent sous forme de gouttes à leur surface, et les corps solides exercent cette influence même à distance. C'est pour cela que les montagnes attirent de l'atmosphère autant d'eau, et qu'il pleut plus souvent dans des pays de montagnes que dans des pays plats.

Quand un corps est transformé en gaz par l'ébullition, et que le gaz ainsi formé est conduit dans un vase continuellement refroidi, le gaz se condense dans ce dernier. Ce phénomène offre au chimiste un moyen souvent employé pour séparer des corps volatils d'autres, qui, l'étant moins, restent dans le vase exposé à la chaleur. Cette opération reçoit le nom de *distillation*, quand le corps condensé se présente sous forme liquide, et celui de *sublimation*, quand il passe immédiatement de l'état gazeux à l'état solide. Quand la distillation a lieu dans des vases de verre dont les surfaces lisses, ainsi que nous l'avons dit plus haut, rendent la formation du gaz plus difficile, on met à profit la propriété qu'ont les corps anguleux de faciliter le développement du gaz. A cet effet, on se sert de quelques fils de platine recourbés ou tournés en spirale, ou mieux encore de l'alliage naturel d'osmium et d'iridium, qui se présente sous forme de grains anguleux, insolubles dans tous les acides, et doués, ainsi que je le montrerai plus loin, d'une propriété particulière, que possède aussi le platine, et qui accélère beaucoup l'opération (1).

Les gaz non permanents sont partiellement condensés par une faible pression; mais à une température beaucoup plus élevée, ils résistent à une très-haute pression, en conservant la forme de gaz et en diminuant beaucoup de volume par l'effet de la pression. *Cagniard de la Tour* a trouvé que de l'eau contenue dans un fort tube de verre, fermé à la lampe aux deux bouts, conserve à  $+400^{\circ}$  l'état de gaz, quoiqu'elle n'occupe, avec l'air enfermé en même temps, qu'un volume quadruple de celui de l'eau liquide. De la même manière, l'alcool à  $207^{\circ}$  peut être maintenu à l'état de vapeur dans un espace seulement triple de celui oc-

(1) Voyez, pour plus de détails, l'article *Distillation* dans le dernier volume.

cupé par l'alcool liquide, et l'éther à  $+160^{\circ}$  dans un espace seulement double de celui qu'il occupe à l'état liquide. Ainsi, ces vapeurs se comportent, à ces températures élevées ou au-dessus, comme des gaz permanents.

Les gaz non permanents sont produits non-seulement par l'ébullition, mais aussi par l'évaporation, et à des températures bien inférieures au point d'ébullition. Ce phénomène est en rapport avec l'influence qu'exerce la pression sur le point d'ébullition. Mais je m'éloignerais trop du sujet principal, si je voulais traiter ici de l'évaporation; aussi n'en parlerai-je qu'en faisant l'histoire de l'eau. C'est alors que cette théorie pourra être mieux développée et comprise, puisque l'eau est le corps auquel elle est le plus souvent appliquée.

Les gaz se dilatent sous l'influence de la chaleur dans une proportion beaucoup plus grande que les corps solides ou liquides. Pour les gaz permanents, la dilatation est proportionnelle à la température et suit une loi commune à tous. C'est Dalton qui, le premier, a fait cette observation, et qui a cherché à déterminer quelle était la dilatation pour un nombre donné de degrés, par exemple, de  $0^{\circ}$  à  $100^{\circ}$ . Gay-Lussac, occupé alors à ces mêmes recherches, arriva à des résultats un peu plus exacts : il trouva que cette dilatation était une fraction donnée du volume du gaz à zéro sous une pression constante, et qu'elle était la même pour chaque degré au-dessus ou au-dessous de zéro. Rudberg, Magnus et Régnault ont plus tard cherché à déterminer la quantité de cette fraction, désignée en physique sous le nom de *coefficient de dilatation*. D'après les résultats parfaitement concordants des deux derniers physiciens, cette fraction est de 0,003665 pour chaque degré du thermomètre centigrade, de sorte que le volume d'un gaz étant à  $0^{\circ} = 1,0000$ , sera à  $+100^{\circ} = 1,3665$ . D'après cela, il sera toujours facile de déterminer le volume qu'un gaz, mesuré à une certaine température, occupe à une autre température, la pression restant la même ou étant réduite par le calcul. En partant de ce fait, que le coefficient de dilatation reste le même pour des températures différentes, on a cru pouvoir calculer avec quelque probabilité le nombre de degrés correspondant à la limite la plus basse de l'échelle thermométrique, c'est-à-dire, à son zéro absolu; car la contraction du gaz de 0,003665 du volume qu'il occupe à  $0^{\circ}$  et  $0^{\text{m}},75$  de pression étant continuée



pour chaque degré d'abaissement de température, le volume du gaz est à  $-272^{\circ},851$  ramené à 0. Il est possible qu'à des températures aussi basses le coefficient de dilatation commence à varier ; mais cela n'influe en rien sur le résultat du calcul, en tant qu'à partir d'un certain nombre de degrés et au-dessus il continue à rester constant.

Les gaz non permanents éprouvent de  $0^{\circ}$  à  $100^{\circ}$  presque la même dilatation ; mais celle-ci est d'autant plus grande que le point où le gaz se condense est placé plus près du point auquel la dilatation a été déterminée par l'expérience. Ainsi, *Magnus* et *Régnauld* ont trouvé que le gaz acide carbonique, qui se condense à environ  $-100^{\circ}$ , se dilate de  $0^{\circ}$  à  $100^{\circ}$  de 0,369, tandis que le gaz acide sulfureux, dont le point de condensation est entre  $-18^{\circ}$  et  $-20^{\circ}$ , se dilate, d'après *Magnus*, de 0,3856.

Les gaz n'ont pas tous la même chaleur spécifique : *Dulong* a reconnu, et *de la Rive* et *F. Marcet* ont confirmé, que les gaz permanents des corps élémentaires, comparés sous le même volume et soumis à une égale pression, ont la même chaleur spécifique. Les gaz composés ne sont pas dans le même cas ; il est probable que leur chaleur spécifique est dans un rapport composé de leur densité et de leur composition. Jusqu'à présent nous ne possédons aucune loi positive à cet égard.

Quand un gaz n'est pas renfermé dans un espace limité, il se dilate en vertu de la force répulsive de ses particules, et l'espace étant infini, cette dilatation n'a d'autres limites que celles posées par la pesanteur, par cette force qui ne permet pas aux parties pondérables du gaz de s'éloigner du globe terrestre et de se répandre dans l'univers. Dans ce cas, un gaz pénètre dans un autre jusqu'à parfait mélange. L'inégale densité des gaz n'établit aucune différence, et les gaz les plus pesants se répandent très-rapidement dans les gaz les plus légers jusqu'à ce que le mélange soit parfait. Les particules d'un gaz qui pénètrent en petite quantité dans une grande masse d'un autre gaz, auraient bientôt atteint, par leur éloignement réciproque, la limite au delà de laquelle la pesanteur s'oppose à leur séparation ultérieure, dans le cas où ils s'étendraient dans un espace vide ; mais les particules du gaz plus abondant exercent sur les particules de l'autre gaz la même répulsion qu'ils exercent entre eux ; c'est ainsi que des gaz se répandent uniformément dans de grands espaces, comme, par

exemple, dans l'atmosphère, qui, comme de nombreuses expériences nous l'ont appris, se compose d'un mélange en quantités inégales de deux gaz principaux, le gaz oxygène et le gaz nitrogène, gaz qui, à toutes les hauteurs, se trouvent mêlés dans la même proportion. Cette tendance réciproque des gaz à se mélanger les uns aux autres, a reçu le nom de *diffusibilité*. Elle est tellement prononcée, qu'elle se manifeste même à travers des fissures si petites, qu'elles ne laissent rien passer à une pression modérée, quand les gaz, séparés par une membrane ou toute autre matière interposée, sont de même nature; mais dès que ces gaz ainsi séparés sont de nature différente, ils passent sans que la pression soit augmentée, en sens opposé, à travers des pores excessivement petits, et se mêlent plus ou moins rapidement des deux côtés. Ils traversent ainsi les pores de peaux animales sèches, de membranes minces de caoutchouc, de couches de plâtre, de faïence non vernie, de schiste argileux, etc. Le gaz hydrogène passe le plus rapidement; le gaz acide carbonique et l'air atmosphérique passent beaucoup plus lentement. La facilité plus ou moins grande avec laquelle ils pénètrent à travers les corps poreux, n'est cependant pas dans un rapport déterminé avec leurs poids spécifiques. Je vais chercher à rendre cette propriété des gaz plus évidente par quelques exemples. Lorsqu'on remplit de gaz hydrogène une vessie de bœuf sèche, mais épaisse, et qu'on la place sous une grande cloche de verre pleine d'air atmosphérique, on voit bientôt que la vessie se retire peu à peu sur elle-même, mais seulement jusqu'à un certain point, au delà duquel son volume ne diminue plus. En examinant alors le contenu de la vessie et celui de la cloche, on trouve dans les deux un mélange de gaz hydrogène et d'air atmosphérique: le premier s'est échappé de la vessie; le dernier, au contraire, y a pénétré; mais le passage du gaz hydrogène ayant été beaucoup plus rapide, il est sorti de la vessie une plus grande quantité d'hydrogène qu'il n'y est entré d'air atmosphérique; c'est ce qui explique l'affaissement de la vessie. Introduit-on, au contraire, dans du gaz hydrogène, une vessie presque entièrement remplie d'air, on trouve que le même échange a lieu, mais que le gaz hydrogène, pénétrant en plus grande portion dans la vessie que l'air n'en sort, la vessie est de plus en plus tendue et finit par éclater, si l'hydrogène est en excès. Lorsqu'on remplit de gaz oxygène une vessie de bœuf sèche

et qu'on la laisse suspendue dans l'air, on ne remarque aucun changement de volume; mais au bout de cinq à six heures elle ne contient plus que de l'air atmosphérique. En effet, il s'en échappe du gaz oxygène, et il y entre du gaz nitrogène, jusqu'à ce que les deux gaz se soient mélangés dans les mêmes proportions que dans l'air; et comme ces gaz passent tous presque avec la même facilité, le volume de la vessie ne change pas sensiblement. Ces exemples suffiront pour démontrer avec quelle force les gaz se pénètrent. Je dois cependant ajouter que les gaz subsistent, ainsi que je le ferai voir en parlant du charbon de bois, dans les pores une condensation particulière sur le résultat, qui est la cause de leur tendance à se mêler même à travers des ouvertures très-étroites.

C'est grâce à cette diffusibilité que l'air reste un mélange inaltérable d'oxygène et d'azote, même dans les habitations, où il se forme tant de produits gazeux par suite de la respiration, de la transpiration, du chauffage, de l'éclairage; ce mélange reste inaltéré même dans les habitations où, pour se garantir de la rigueur du climat, on bouche les fenêtres avec du ciment et on tient les portes toujours exactement fermées; il se maintient intact dans une chambre chauffée à l'aide d'un poêle clos par une soupape, de manière à ce que toute une masse de charbon ardent se transforme, dans l'espace de vingt-quatre heures, aux dépens de l'air de la chambre, en gaz acide carbonique, lequel, en vertu de sa diffusibilité, s'échappe, à mesure qu'il se forme, à travers les pores du bâtiment et se met rapidement en équilibre avec l'acide carbonique de l'air extérieur.

Dans les expériences chimiques, les gaz que l'on veut examiner doivent être recueillis. Pour recueillir les gaz, on avait fait primitivement usage de vessies de bœuf mouillées et bien exprimées, qui, tant qu'elles ne se dessèchent pas, retiennent assez bien les gaz, quoique leur diffusion soit sensible même à travers l'eau. On s'est aussi servi de vessies de caoutchouc ou de sacs de taffetas enduits de vernis de caoutchouc, et dans certains cas ces vaisseaux peuvent en effet être utiles, parce que la diffusion ne s'opère que très-lentement à travers leurs pores. Aujourd'hui on n'emploie, pour recueillir les gaz, que des vases de verre remplis d'eau ou de mercure, et renversés dans une cuve contenant également de l'eau ou du mercure, de telle manière que leur ou-

verture se trouve placée au-dessous de la surface de ces liquides. Les gaz qui se forment sont conduits, à l'aide d'un tube de verre recourbé, sous l'ouverture du vase renversé; ils s'élèvent sous forme de bulles, et l'eau ou le mercure descend jusqu'à ce que le vase soit entièrement rempli de gaz. Une terrine contenant de l'eau et une bouteille pleine d'eau renversée dans la terrine, où elle est tenue debout d'une manière quelconque, présentent un appareil propre à recueillir les gaz, qui, malgré sa simplicité, peut rendre quelques services. L'eau offre cependant des inconvénients, en ce qu'elle absorbe différents gaz et en ce que l'air atmosphérique qu'elle contient se répand dans le gaz recueilli, qui, par conséquent, ne peut pas être obtenu parfaitement pur. Le mercure ne présente pas ces inconvénients, et doit, pour cette raison, être préféré. Il est même tout à fait indispensable, dès qu'il s'agit d'expériences exactes (1).

En considérant l'état gazeux du point de vue atomique, nous sommes conduits à admettre que les gaz contiennent, suivant leur nature, des atomes simples ou composés qui se repoussent réciproquement, tant qu'ils ne sont pas maintenus par une résistance qui se fasse sentir; cette résistance, lorsqu'elle ne provient pas des limites du vase, est exercée, ainsi que nous l'avons déjà dit, par la pesanteur. Les gaz qui constituent l'atmosphère deviennent de plus en plus rares à mesure qu'ils s'éloignent davantage de la terre; mais à une certaine distance de sa surface, la force répulsive des atomes et l'attraction de la terre (la pesanteur des atomes) se tiennent en équilibre; c'est à cette limite que l'atmosphère, fortement raréfiée, doit se terminer par une surface qui suit la forme arrondie du globe terrestre, quoique avec quelques déviations, dues à la plus grande rapidité de rotation et à la température plus élevée entre les tropiques.

Le nombre des atomes simples ou composés contenu dans différents gaz, sous un volume donné et sous une pression et une température égales, est le même, ou bien il est dans les uns un multiple ou un sous-multiple par un nombre entier du nombre contenu dans d'autres.

On a tout lieu d'admettre que les gaz permanents des corps

(1) Pour la manière de recueillir les gaz, voyez, dans le dernier volume, les articles *Appareil pneumatique*, *Gazomètre* et *Transporteur de gaz*.

élémentaires, le gaz oxygène, le gaz hydrogène et le gaz nitrogène, contiennent, pour le même volume, le même nombre d'atomes; leur chaleur spécifique est aussi la même. De plus, on admet, avec tout autant de probabilité, que les gaz coercibles des corps simples renferment, à égal volume, le même nombre d'atomes que les gaz permanents; mais cette loi ne s'applique pas aux gaz non permanents des corps simples, gaz dont je donnerai quelques exemples en parlant du soufre, du phosphore et du mercure.

Quand un ou plusieurs volumes d'un de ces gaz simples se combinent avec un volume d'un autre, de manière à donner naissance à un gaz composé, on peut calculer, d'après le volume de ce dernier, le nombre relatif d'atomes composés qu'il contient, et le comparer au nombre d'atomes contenus, à volume égal, dans les gaz simples. Ainsi, 1 volume d'un gaz simple s'étant combiné avec 1 volume d'un autre, de manière que ces 2 volumes ne forment plus, après la réunion, que 1 volume, le nombre d'atomes composés de ce dernier sera égal au nombre d'atomes simples dans chacun des gaz simples; car deux atomes simples auront donné naissance à un atome composé, comme les 2 volumes de gaz simple n'ont produit que 1 volume de gaz composé. La même chose a lieu quand 2 volumes d'un gaz se combinent avec 1 volume d'un autre, et se réduisent par la réunion à 1 volume; mais lorsque, et ce cas se présente ordinairement, les 3 volumes se sont condensés pendant la réunion, de manière à ne former que 2 volumes, le gaz nouveau ne contient qu'un nombre d'atomes moitié aussi grand que celui d'atomes simples contenus dans les gaz des corps élémentaires; car 3 atomes simples ayant donné naissance à 1 atome composé, et le volume s'étant doublé, le nombre d'atomes composés s'est nécessairement réduit de moitié dans chacun de ces volumes.

Quand 1 volume d'un gaz simple se combine avec 1 volume d'un autre, de manière à donner, après la réunion, encore 2 volumes, le nombre d'atomes composés contenu dans un volume donné, n'est également que la moitié de celui des atomes simples dans les gaz des corps élémentaires.

Pour un grand nombre de gaz composés produits par des combinaisons organiques, le cas qui se présente le plus souvent est le suivant. Le nombre des atomes composés qui, dans ces combi-

naisons, contiennent ordinairement un grand nombre d'atomes simples, n'est que  $\frac{1}{4}$  de celui contenu dans un égal volume d'un gaz simple. Pour arriver à ce résultat, il a suffi d'observer que le nombre, en volumes, des corps simples qu'ils contiennent, étant connu et leurs poids additionnés, la somme devrait exprimer le poids spécifique, si tous ces volumes s'étaient condensés à un seul volume du gaz composé; cas dans lequel le nombre d'atomes composés serait égal au nombre d'atomes des corps élémentaires dans les gaz simples. Or, l'expérience a prouvé que le poids spécifique du gaz composé n'est que  $\frac{1}{4}$  de cette somme; d'où il suit que les volumes simples entrés en combinaison se sont condensés non pas en 1 volume, mais en 4 volumes, dont chacun ne contient par conséquent que  $\frac{1}{4}$  du nombre total d'atomes composés.

De ce qui précède il résulte que le nombre d'atomes dans un volume donné de gaz simples ou composés, ne varie pas, à température et pression égales, dans des rapports indéterminés, mais suivant des multiples fixes par nombres simples, auxquels correspondent probablement des rapports déterminés, multiples de chaleur latente.

Ici se présente une question importante, qui cependant ne pourra jamais être résolue d'une manière certaine: c'est celle de savoir si les particules qui, dans les gaz des corps simples, se repoussent sous l'influence de la chaleur latente, sont des atomes ou des groupes d'atomes. La force répulsive de la chaleur se trouvant en opposition réelle avec la force d'agrégation, qui est entièrement détruite dans les gaz, et la formation de groupes d'atomes ou de molécules étant basée sur la force d'agrégation, il semble conséquent d'admettre que toute union qui dépend de cette force et ne provient pas de la force de combinaison, est anéantie, et que les atomes se trouvent dans un état de répulsion réciproque.

Ceux qui aiment mieux se représenter les atomes par groupes, trouvent une explication facile, en admettant que, dans les combinaisons, les atomes des molécules d'un corps simple s'échangent contre des atomes des molécules de l'autre, de manière que dans le composé gazeiforme obtenu, le nombre de molécules reste le même pour un volume donné. *Dumas* a ajouté tant de prix à l'idée d'un partage semblable, qu'il a même proposé d'admettre que les atomes eux-mêmes se partageaient en entrant en combinaison. Ce-

pendant cette hypothèse, qui renferme une contradiction avec les prémisses de la théorie sur laquelle elle repose, peut être entièrement écartée par l'adoption des groupes d'atomes. Mais cette dernière supposition, quoiqu'elle rende l'explication plus simple quand les combinaisons ont lieu à un nombre égal d'atomes de chaque élément, conduit à des rapports très-irréguliers, quand d'autres rapports entre les nombres d'atomes se présentent, et qu'un groupe devrait perdre par l'échange plus qu'il ne recevrait par voie de substitution; par exemple, quand 1 atome d'un élément se combine avec 2 ou 3 atomes de l'autre, ou que 2 atomes de l'un entrent en combinaison avec 3 ou 5 de l'autre. La doctrine des atomes simples paraîtrait donc préférable à celle des atomes groupés.

*Froids artificiels.* Il existe plusieurs moyens de rendre la chaleur subitement latente, soit en faisant rapidement passer un corps solide à l'état liquide par la combinaison chimique, soit en favorisant la transformation d'un corps très-volatil à l'état de gaz, sans emploi de chaleur extérieure. La chaleur qui, dans ce cas, devient latente, est enlevée à la chaleur libre des corps environnants, dont la température descend alors considérablement.

Voici quelques exemples du premier moyen :

Après avoir mêlé 1 partie d'acide sulfurique concentré avec  $\frac{1}{4}$  de son poids d'eau, opération pendant laquelle il s'échauffe par suite de sa combinaison avec l'eau, on le refroidit jusqu'à zéro, en plaçant le vase dans un mélange d'eau et de glace, puis on mêle l'acide avec 3 fois son poids de neige; cette dernière fond alors instantanément, et la température du mélange descend jusqu'à  $-32^{\circ}$  ou  $-33^{\circ}$ . Un autre moyen consiste à mêler 5 parties de sel ammoniac avec 5 parties de salpêtre, tous deux en poudre fine, et à y verser 16 parties d'eau de puits fraîche (d'une température d'environ  $+10^{\circ}$ ), ou bien à verser sur un mélange en poudre fine de 10 parties de salpêtre, de 32 parties de sel ammoniac, et de 57 parties de chlorure calcique, un poids quadruple d'eau à  $+10^{\circ}$ . Dans ce cas, le mélange se refroidit, pendant que la dissolution des sels s'opère, jusqu'à  $-12^{\circ}$ , et le verre se couvre en dehors d'une couche de glace, provenant de la congélation de l'humidité de l'air. Plus les sels sont divisés, plus le mélange est parfait et plus la dissolution s'opère rapidement, plus aussi le froid produit est intense. Dans les pays où il est difficile de se procurer de l'eau suffisamment fraîche pour boire,

on emploie ce mélange réfrigérant pour refroidir les carafes. — Le sel peut servir de nouveau après avoir été desséché. — Si l'on veut obtenir des degrés de froid plus intenses encore, on réduit en poudre fine 9 parties de phosphate sodique cristallisé, et on le dissout dans 4 parties d'eau-forte; la température du mélange peut être abaissée ainsi de  $+ 10^{\circ}$  jusqu'à  $- 34^{\circ}$ .

Le meilleur moyen de produire un froid artificiel est de chauffer du chlorure calcique, sel dont il sera parlé plus tard, jusqu'à ce qu'il soit converti en une masse sèche, blanche, boursoufflée et poreuse, que l'on réduit en poudre fine et qu'on passe à travers un tamis de gaze. Dans cet état, le sel a beaucoup de tendance à reprendre rapidement l'eau de cristallisation qu'il avait perdue par la chaleur. On mêle la poudre tamisée avec moitié, deux tiers, ou tout au plus parties égales de neige. Plus la neige est froide et plus le froid produit est intense. Si l'on n'a pas préalablement tamisé la poudre saline, il se dégage d'abord un peu de chaleur, parce qu'alors le sel fondu commence par reprendre son eau de cristallisation, ce qui donne lieu à un développement de chaleur et diminue la puissance réfrigérante du mélange. On réussit le mieux en faisant ce dernier dans un vase de bois qu'on a introduit dans un autre, où on l'entoure d'un mélange de neige et de sel marin. Le sel calcaire et la neige sont tamisés, par couches alternatives peu épaisses, dans le vase intérieur, et autour du corps que l'on veut refroidir. C'est de cette manière qu'on est parvenu à solidifier et à faire cristalliser du mercure, à obtenir des cristaux d'ammoniaque liquide, d'éther, etc. Cependant il faut choisir, pour tenter ces essais, les hivers les plus rigoureux, et employer au moins 2 à 3 livres de sel calcaire; on réussit le mieux en prenant 10 à 15 livres de ce sel. On est parvenu à solidifier, dans un pareil mélange, jusqu'à 60 livres de mercure. Quand on n'a que de petites quantités de matière, on fait bien de ne faire d'abord le mélange qu'avec 1 livre de sel calcaire, et, dès que la faculté réfrigérante de cette portion touche à sa fin, de préparer un nouveau mélange dans lequel on plonge le corps refroidi. Il est rare que le mercure manque de se congeler déjà dans le second mélange.

Voici des exemples du second moyen, qui consiste à produire du froid par une formation rapide de gaz. Lorsqu'on verse de l'éther, goutte à goutte, sur la boule d'un thermomètre, le mercure descend rapidement, et en agitant dans l'air l'instrument suspendu



par un fil, ou en soufflant dessus, le mercure peut descendre jusqu'à zéro, parce que l'évaporation est augmentée par le renouvellement continu de l'air.

*Leslie* a découvert un procédé au moyen duquel on produit très-rapidement un froid violent par l'évaporation dans le vide. On place sous le récipient d'une machine pneumatique un vase large et plat contenant de l'acide sulfurique, et quelques pouces au-dessus de ce vase on met une petite capsule renfermant une once à une once et demie d'eau. On retire alors l'air du récipient, jusqu'à ce que le mercure ne soit plus qu'à un huitième de pouce de hauteur dans l'éprouvette. L'air étant ainsi raréfié, l'eau s'élève sous forme de gaz, de sorte que le récipient ne contient plus que du gaz aqueux. Mais l'acide sulfurique concentré a tant d'affinité pour l'eau, qu'il en condense sur-le-champ le gaz et le convertit en eau liquide, qu'il absorbe à mesure que du gaz nouveau est produit; le récipient est ainsi dépouillé du gaz aqueux. De cette manière, l'évaporation de l'eau est tellement activée, que la portion restée dans la capsule se prend en une masse de glace. Ce phénomène tient à ce que l'eau, qui s'élève sous forme de gaz, se combine avec de la chaleur qu'elle enlève à l'eau liquide. Cet effet se produit avec tant de rapidité, que la perte ne peut être compensée par la chaleur rayonnante des corps environnants; de sorte que la température descend au-dessous de zéro et que l'eau se congèle. Si la machine pneumatique n'est pas bonne, l'expérience ne réussit pas. Dans le cas contraire, l'eau se congèle en quatre minutes, après l'expulsion de l'air, pourvu que la surface par laquelle l'évaporation a lieu, soit assez grande. L'eau se refroidit dans cette expérience toujours jusqu'à  $-5^{\circ}$  avant de se congeler; mais alors elle se solidifie ordinairement tout d'un coup. L'acide sulfurique dont on se sert, est affaibli et échauffé par l'eau qu'il condense, de manière que le calorique passe en quelque sorte de l'eau à l'acide. En faisant bouillir ce dernier après l'opération pour en chasser l'eau, on peut s'en servir de nouveau pour la même expérience.

*Leslie* a trouvé plus tard que divers corps pulvérulents et fortement séchés, tels que la terre, la farine et d'autres, peuvent remplacer l'acide sulfurique. Il assure même que la farine d'avoine bien desséchée surpassait encore ce dernier par la promptitude de son action. On emploie un mode d'évaporation analogue quand

il s'agit de dessécher des corps organiques, ou, en général, de traiter des corps susceptibles d'être décomposés sous l'influence de la chaleur ou de l'air.

*Wollaston* a imaginé un autre appareil pour produire du froid d'après les mêmes principes ; il lui a donné le nom de *cryophore* (porte-glace). Cet appareil se compose d'un tube de verre muni à ses deux extrémités de boules, dont l'une est à moitié remplie d'eau. En faisant bouillir celle-ci, on chasse tout l'air de l'appareil avant de fermer l'autre boule à la lampe. On plonge alors la boule vide dans un vase, par exemple, dans un verre à boire, et on l'entoure de glace pilée ou de neige bien mélangée avec du sel ammoniac ou avec du sel marin. La partie vide de l'appareil ne contient point d'air, mais elle est continuellement remplie par une portion de gaz aqueux qui se dépose, sous forme de glace, le long de la paroi interne du verre, quand la boule placée dans le mélange réfrigérant se trouve refroidie fort au-dessous du point de congélation. Il se produit ainsi un vide, et l'eau s'évapore dans la boule refroidie pour remplacer le gaz condensé ; mais comme le gaz produit par évaporation se condense dans la boule refroidie à mesure qu'il prend naissance, l'eau éprouve dans la boule, par l'effet de l'évaporation, un refroidissement tel, qu'elle est convertie, dans l'espace de quatre à huit minutes, en un amas de glace. Le tube intermédiaire entre les deux boules peut être fort long, sans que la congélation s'opère moins bien ; mais la plus petite quantité d'air dans l'appareil fait manquer l'expérience.

Le procédé par lequel on produit la température la plus basse que nous connaissions par expérience, consiste à faire à zéro ou à toute autre température au-dessous de zéro, un mélange de parties égales d'éther pur et d'acide carbonique solide ; ce mélange passe si rapidement à l'état de gaz, que, d'après *Thilorier*, la température descend jusqu'à  $-96^{\circ}$  ou  $-98^{\circ}$ .

*Influence de la chaleur sur la force de combinaison.* J'ai dit plus haut, que la force de combinaison est, dans certains corps élémentaires, comme à l'état latent, aux températures ordinaires de l'air, mais que, excitée par la chaleur, elle augmente avec l'élévation de la température ; tandis que, parvenue dans d'autres corps à un certain maximum, sous l'influence de la chaleur, elle diminue à une température plus élevée encore, et finit par dis-

paraître entièrement. Ainsi, les combinaisons du nitrogène avec le chlore, avec le brome et l'iode, sont instantanément détruites; leurs parties constituantes sont séparées avec explosion, à des températures qui n'atteignent pas encore  $+ 100^{\circ}$ . Les oxydes des métaux nobles abandonnent l'oxygène et reprennent l'état métallique, à une température qui ne s'élève pas à la chaleur rouge. D'autres cas semblables seront cités plus tard.

Dans les composés d'origine organique qui se forment dans la nature, aux températures ordinaires de l'été, l'affinité réciproque éprouve, sous l'action d'une chaleur plus forte, des modifications telles, qu'il en résulte un grand nombre de combinaisons nouvelles, ainsi que je le dirai avec détail, en décrivant, à la chimie organique, les produits de l'opération connue sous le nom de distillation sèche.

#### *De l'électricité.*

La nature de l'électricité nous est aussi peu connue que celle de la lumière et de la chaleur. Nous ne connaissons l'électricité que par ses effets; les traces des tendances opposées qui se manifestent aux deux extrémités du spectre solaire, se développent d'une manière beaucoup plus prononcée dans les deux états électriques qui ont reçu le nom d'*électricité positive* et d'*électricité négative*.

*Dufay* reconnut le premier que l'électricité excitée par le frottement du verre, était différente de celle développée de la même manière dans la résine, et *Benjamin Franklin* réussit à donner la première explication plausible des phénomènes électriques. Il regardait l'électricité comme un fluide éthéré, généralement répandu, qui échappe à nos sens, tant qu'il se trouve en équilibre, c'est-à-dire, réparti partout en quantité égale, mais qui devient perceptible dès qu'il s'accumule en plus grande proportion dans un corps que dans les corps environnants. Il se manifeste alors par sa tendance à reprendre l'équilibre. Si l'on fait arriver de l'électricité dans un côté de l'appareil connu sous le nom de bouteille de Leyde, il s'en échappe de l'autre côté une quantité correspondante, de sorte qu'il y a bientôt d'un côté excès, de l'autre défaut d'électricité; et comme le verre, corps non conducteur, ne laisse pas passer l'électricité, celle-ci cherche à retrouver l'équi-

libre par d'autres voies; si alors on établit une communication entre les deux côtés, à l'aide d'un conducteur, l'excès se précipite par cette voie du côté où il y a défaut, et rétablit ainsi l'équilibre. *Franklin* appela *positif* l'état électrique qu'il supposa provenir d'un excès d'électricité, et *négalif* celui qu'il attribua à un défaut de matière électrique, et il admit que le verre se chargeait par le frottement d'un excès d'électricité, tandis que la résine en perdait. C'est ainsi qu'ont pris naissance les dénominations d'électricité positive et négative, et les signes correspondants  $+E$  et  $-E$ , qui se sont maintenus jusqu'à ce jour.

Les idées de *Franklin* sur l'électricité eurent le plus grand succès auprès de ses contemporains, et comptent encore aujourd'hui des partisans, surtout parmi les naturalistes anglais. Cependant, peu après leur apparition, *Robert Symmer* dirigea l'attention sur plusieurs phénomènes que la théorie de *Franklin* ne saurait expliquer d'une manière satisfaisante. Des corps chargés d'électricité positive libre se repoussent, mais ils attirent ceux qui n'en contiennent pas ou qui sont chargés d'électricité négative; ce fait s'explique très-bien d'après la théorie de *Franklin*. Mais *Symmer* fit voir que les corps doués d'électricité négative libre étaient tout à fait dans le même cas, qu'ils se repoussaient mutuellement et attiraient ceux qui ne contiennent point d'électricité ou qui sont chargés d'électricité positive. Quoique la force d'attraction exercée dans ce cas, pût se concevoir d'après la doctrine de *Franklin*, il n'était guère possible de s'expliquer la force répulsive; car comment admettre que cette force se manifesterait par l'absence de ce qui devrait l'activer? En partant de là, *Symmer* émit l'opinion qu'il existait deux fluides électriques qui repoussaient leurs propres parties, mais s'attiraient réciproquement, se réunissaient alors, et produisaient un état d'équilibre, dans lequel ils formaient un fluide généralement répandu, qui échappait à nos sens. Quand il y a développement d'électricité par le frottement, l'équilibre, dans ce fluide, est troublé, parce que le corps frottant se charge de l'une des deux électricités, tandis que le corps frotté reçoit l'autre. Par la commotion électrique, l'équilibre est rétabli; les électricités opposées vont en sens contraire, jusqu'à ce qu'elles soient tout à fait neutralisées dans leur marche. De tout cela, *Symmer* conclut que les dénominations d'électricité positive et

négative reposaient sur une idée fausse; mais il ne fit aucune proposition pour les changer.

La doctrine de *Symmer* n'eut d'abord qu'un succès partagé. Elle avait sans doute pour elle la force répulsive de l'électricité négative; mais le phénomène de la charge, ou le courant électrique, paraissait s'expliquer d'une manière plus satisfaisante d'après la théorie de *Franklin*, qui n'admet qu'un seul courant électrique, que d'après celle de *Symmer*, qui admet deux courants allant en sens opposé. Cependant, *Symmer* chercha à écarter également cette difficulté. Il montra qu'en faisant passer un coup électrique à travers un carton épais ou une couche de cartes à jouer, on voit que le bord du trou produit dans le carton ou dans chaque carte, est éraillé et relevé de chaque côté, et que ce bord présente, d'après ses propres paroles, l'aspect d'un trou par lequel on aurait fait passer deux fils en sens opposé.

Plus tard, différentes autres circonstances, moins faciles à expliquer d'après la théorie de *Franklin* que d'après celle de *Symmer*, vinrent s'ajouter à celles déjà citées. Ainsi, la forme des figures qui sont produites quand on répand des corps pulvérulents non conducteurs à la surface de corps non conducteurs, suffit déjà pour faire connaître laquelle des deux électricités est mise en jeu. De plus, ces dernières offrent aussi des différences dans leur manière de s'écouler par des pointes, écoulement accompagné de phénomènes de lumière, quand on opère dans l'obscurité. Enfin, il est des corps appelés conducteurs unipolaires, qui, dans des cas déterminés, conduisent l'une des deux électricités et isolent l'autre, etc. En dernier lieu, les phénomènes hydro-électriques, ou le galvanisme, firent prédominer tout à fait la théorie de *Symmer*, qui est aujourd'hui généralement adoptée.

Nous admettons donc que quelque chose d'inconnu, qu'on l'appelle fluide électrique, éther, ou de tout autre nom, se trouve répandu dans toute la nature, pénètre tous les corps sans le moindre obstacle, et échappe entièrement à nos sens; que ce principe inconnu se partage, sous l'influence de diverses circonstances, en électricités négative et positive, qui, tant qu'elles sont séparées, deviennent sensibles par leur tendance à reprendre l'équilibre, c'est-à-dire, à se réunir et à reproduire l'état neutre; que ces électricités passent d'un corps à l'autre, en se propageant inégalement bien à travers différents corps; qu'elles se propagent ins-

tantanément à travers les métaux, qui, pour cette raison, sont appelés *conducteurs électriques*; moins promptement à travers plusieurs autres corps, tels que l'eau, les pierres, etc., qui sont appelés *demi-conducteurs*; enfin, presque pas du tout à travers ceux qui, comme le verre, la résine, la soie, ont reçu le nom de *non conducteurs*; que  $+E$  attire  $-E$  et repousse  $+E$ ; que  $-E$  attire  $+E$  et repousse  $-E$ , et qu'en se mettant en mouvement pour chercher l'équilibre, les deux électricités suivent des directions opposées, de sorte qu'elles se transforment pendant leur marche en quelque chose d'imperceptible pour nous, que nous désignerons par  $O E$ .

On a voulu trouver une analogie entre les électricités et la matière, en s'appuyant sur le fait, qu'après leur passage rapide et violent à travers des corps non conducteurs, elles laissent derrière elles un chemin ouvert, comme si un corps matériel, exigeant de la place, s'était frayé la route. En effet, le coup électrique passe à travers une plaque de verre mince, à travers des morceaux de carton, etc., en perforant ces substances, et laissant un trou dont la dimension varie suivant la force de la commotion. Mais nous ne savons guère ce qui se passe dans ce phénomène, pour pouvoir en tirer des conclusions sur la matérialité de l'électricité; son passage à travers les métaux semble d'ailleurs conduire à un résultat tout opposé. De plus, il a été impossible de constater, par la voie de l'expérience, que l'état électrique augmente le poids d'un corps. D'autres physiciens regardèrent comme plus probable que l'électricité était une propriété de la matière; mais cette hypothèse a contre elle la facilité avec laquelle l'électricité se transmet d'un corps à l'autre, et, avant tout, la propriété dont elle jouit, de commun avec la chaleur et la lumière, de traverser le vide.

Après avoir exposé les idées assez vagues que nous nous sommes formées de la nature de l'électricité, j'arrive aux propriétés de cet agent qui trouvent une application en chimie, soit comme base d'explications théoriques, soit pour produire des actions chimiques. Sous ce point de vue, nous aurons principalement à considérer la polarité électrique et le courant électrique.

*Polarité électrique.* Les mots pôles et polarité sont empruntés à notre globe, qui, comme on sait, tourne autour de deux points opposés, appelés pôles. Le mot pôle est tiré du grec  $\pi\acute{\epsilon}\lambda\omega$ ,

je tourne. Les pôles et la polarité, dans leurs premières acceptations, n'ont rien de commun avec le sens qu'on y attache dans l'électricité et le magnétisme. Je fais ici cette remarque pour écarter, de prime abord, toute idée d'analogie entre les pôles électriques et les pôles de la terre.

Les lecteurs qui ont acquis, en physique, la connaissance de la polarité magnétique, possèdent, par cela même, des notions sur la polarité électrique; car ces deux polarités suivent les mêmes lois générales. La polarité consiste en ce que les dynamides séparées s'accablent dans un corps, à deux points opposés, que nous appelons *pôles* : ces deux points peuvent être des points plus ou moins grands, suivant la forme du corps et la direction que la polarisation y a prise, sans que les dynamides cherchent à se mettre en équilibre dans cette direction, qui réunit les deux points opposés et porte le nom d'*axe de polarisation*, ou, beaucoup mieux, celui de *direction de polarisation* : tandis qu'en agissant en dehors, comme des dynamides libres, elles cherchent à parvenir à l'équilibre par des voies situées au dehors du corps doué de polarité. A partir des deux pôles, l'intensité de la force de polarisation diminue rapidement, dans la direction de l'axe de polarisation, et entre les pôles il se trouve un plan que nous appelons *plan d'indifférence*, où les dynamides opposées paraissent être en équilibre.

Nous ignorons pourquoi les dynamides éprouvent ainsi un partage fixe dans un corps, tandis qu'elles cherchent par toutes les voies à se mettre en équilibre en dehors de ce corps. Il est évident, que l'existence de la polarité est favorisée par la propriété non conductrice des corps; mais l'apparition et la présence de la polarité ne dépendent pas de la conductibilité des corps, puisque, ainsi que nous verrons plus loin, des corps conducteurs et demi-conducteurs peuvent également se trouver dans un état de polarité; mais cet état disparaît instantanément avec sa cause. D'après ce que nous en savons jusqu'à ce jour, l'état de polarité électrique ne peut se manifester indépendamment de la matière. Nous ne connaissons aucun exemple qui nous fasse voir que la polarité électrique existe comme la polarité magnétique, dans l'axe d'une hélice traversée par un courant électrique, même quand l'espace serait vide.

La permanence de la polarité électrique dans les corps non

conducteurs rend ces derniers les plus propres à l'étude de cette polarité, qui, du reste, est entièrement du domaine de la physique.

Certains corps cristallisés ont la propriété d'être doués de polarité électrique, soit pendant qu'on les chauffe, soit durant le refroidissement, mais, dans ce dernier cas, ils prennent la polarité inverse de celle qu'ils avaient acquise dans le premier. De ce nombre sont les cristaux d'acide tartrique, de tourmaline, de topaze et d'autres substances minérales. Les cristaux de tourmaline ont été le plus fréquemment employés pour faire ces essais. On les chauffe, sans les porter à une température trop élevée, qui pourrait leur enlever pour toujours cette propriété, et l'on observe leur état polaire pendant le refroidissement. Lorsqu'on prend un cristal entier, on trouve que les extrémités deviennent polarisées, et que la direction de polarisation est parallèle à l'axe du cristal. L'une des extrémités est douée de  $+E$ , l'autre de  $-E$ ; le milieu est indifférent ou neutre, et, à partir de ce point, l'électricité libre va en croissant jusque près des deux bouts, où elle augmente rapidement pour atteindre son maximum à l'extrémité. Quand on brise le cristal polaire transversalement au plan d'indifférence, les deux bouts nouveaux se trouvent également dans un état polaire : le bout de la moitié qui était douée de  $+E$ , est chargé de  $-E$ , et celui de la moitié douée de  $-E$  a acquis  $+E$ . Les faces séparées étant réunies, elles neutralisent réciproquement l'état électrique, et il se reproduit, au point de réunion, un plan d'indifférence. Les mêmes phénomènes se présentent toutes les fois qu'un cristal doué de polarité électrique, est brisé, les nouvelles faces deviennent des pôles opposés, et leur polarité disparaît quand on les réunit. Ces faits prouvent que la polarité n'appartient pas aux extrémités du cristal, mais qu'elle peut appartenir, dans la direction de polarisation, à chaque partie du cristal, et que la polarité totale est la somme des polarités de chaque particule. C'est pourquoi, dans un cristal polaire brisé, la polarité a, tant que les parties se trouvent réunies, une intensité double de celle dont jouissent ces parties après leur séparation.

La polarisation d'un pareil cristal dépend d'une manière si absolue du mode de juxtaposition des atomes, que le cristal ne peut devenir polaire dans aucune direction autre que celle de l'axe de polarisation. Si l'on prend un cristal de tourmaline un peu

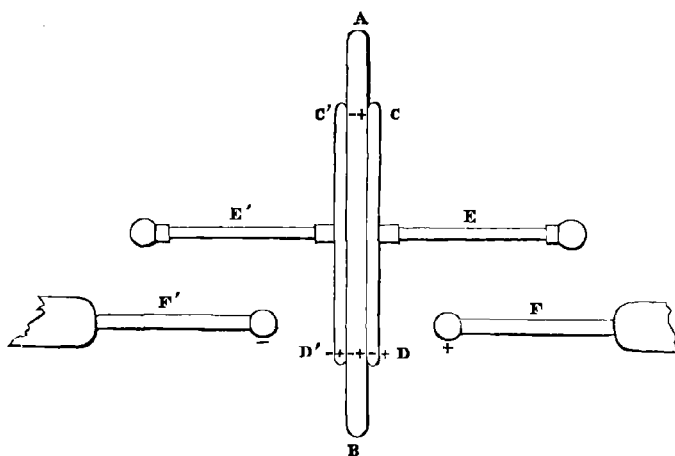


grand, c'est-à-dire, large et épais, et qu'on en enlève une lame mince, rectangulairement à l'axe de cristallisation, on reconnaît que dans cette lame, exposée à l'action de la chaleur, la direction de la polarisation n'a pas changé, et que ses faces les plus larges se sont constituées ses pôles. Lorsqu'on partage maintenant le cristal par la pensée en plusieurs lames semblables, dont chacune, chauffée simultanément d'un même nombre de degrés, acquiert de la polarité, et qu'on place ces lames les unes à côté des autres, par les faces douées de polarité opposée, on aura une pile polaire : ses extrémités jouiront d'une polarité de beaucoup supérieure à celle de chaque lame, tandis que dans le milieu de sa longueur il y aura aussi un plan d'indifférence. Les faces juxtaposées et douées de polarité opposée, adhéreront les unes aux autres avec une force dont l'intensité dépendra de celle de la polarisation et du contact plus ou moins parfait des surfaces. D'après cela, on peut s'imaginer qu'un corps, polarisé dans le sens de sa longueur, est composé de lames infiniment minces, juxtaposées par les faces, douées d'électricités contraires, et dont chacune peut être considérée comme formée par un nombre infini de particules polaires, qui sont placées côte à côte, les pôles de même nom étant dirigés dans le même sens.

Tous les corps mauvais conducteurs de l'électricité ont une forte tendance à acquérir de la polarité électrique sous l'influence de différentes circonstances, par exemple, par le frottement, par communication directe de l'électricité, etc.; ordinairement ils passent d'autant plus facilement à l'état polaire, et celui-ci est d'autant plus prononcé, que la distance entre les points doués de polarité contraire est plus petite. Il résulte de là que la forme sous laquelle les corps reçoivent le plus facilement la polarité électrique, est celle de lames minces et larges, dont les faces se constituent alors en pôles opposés.

Pour nous rendre bien compte de l'acte de polarisation et des phénomènes qui l'accompagnent, nous nous en tiendrons à l'exemple que présente un disque de résine, qui devient électrique en recevant de l'électricité libre; c'est sur ce fait que repose la théorie de l'électrophore, instrument électrique bien connu. Dans la figure 2 ci-dessous, A B représente un disque ou gâteau de résine, vu par son bord, et assujéti d'une manière quelconque. C D et C' D' sont des disques métalliques de la même

Figure 2.



forme que le disque de résine, mais d'une dimension moindre et munis de manches non conducteurs en verre verni E E'. A distance égale des disques métalliques se trouvent, des deux côtés, les boules de laiton F et F', dont l'une F est en contact avec le conducteur d'une machine électrique, chargé d'électricité positive, tandis que l'autre F' communique, par un corps conducteur, avec le frottoir de la machine.

Quand on fait lentement tourner cette dernière, on voit des étincelles électriques partir de F à CD, et chaque fois qu'une étincelle passe d'un de ces points à l'autre, il en paraît aussi une entre F' et C' D'. L'observateur, en jugeant ce phénomène de l'œil, serait tenté de regarder le disque de résine comme un conducteur traversé par chaque étincelle. Mais il n'en est pas ainsi, car c'est + E qui passe de F' à C' D', de manière qu'il s'accumule, de ce côté du gâteau de résine, une quantité de - E égale à celle de + E, qui se trouve du côté opposé. Les quantités de + E et de - E, séparées par le frottement de la machine, se sont concentrées chacune d'un côté du disque de résine, qui est ainsi devenu électro-polaire, et qui peut, en sa qualité de corps non conducteur, conserver cette polarité pendant plusieurs mois, s'il se trouve, d'ailleurs, placé dans des circonstances favorables.

Les armatures métalliques n'ont d'abord servi qu'à répandre l'électricité uniformément à la surface non conductrice; puis elles

ont aussi passé à un état polaire. C D a accumulé — E le long de la face du disque résineux, qui est chargée d'électricité positive, et de la même manière C' D' contient + E, le long de la face — E du disque de résine, les électricités étant retenues l'une par l'autre, mais non réunies, de manière à constituer l'état électrique désigné par O E. C'est ainsi que l'appareil se trouve dans un état de polarité. C D a + E, et C' D' — E, qui tous deux tendent à l'équilibre et qui produisent, dès qu'on les fait communiquer ensemble par un corps conducteur, une commotion électrique, parce que les deux électricités se mettent en équilibre et passent à l'état de O E. Alors tout apparaît dans un équilibre électrique parfait. Mais si l'on enlève C D au moyen du manche, et qu'on l'examine de plus près, on trouve qu'il est chargé d'électricité négative; que C' D', de son côté, contient de l'électricité positive, et que tous deux se débarrassent de leur électricité par une étincelle, dès qu'on y approche un corps capable de la conduire. Le disque, au contraire, est dans le même état électrique qu'il avait auparavant. Quand on replace sur le gâteau de résine les deux armatures métalliques dépouillées de leur électricité, le même phénomène se reproduit; lorsqu'on fait communiquer C D et C' D' par un corps conducteur, il se manifeste une nouvelle commotion; un équilibre apparent est de nouveau établi, et, en enlevant les armatures, on les trouve de nouveau chargées d'électricité. Ces effets peuvent être répétés indéfiniment, et toujours avec les mêmes résultats. C'est pourquoi *Volta*, à qui l'on doit cette découverte, a donné le nom d'*elettroforo perpetuo*, porteur perpétuel d'électricité, à l'instrument électrique fondé sur ce principe.

Dans ces expériences, les circonstances suivantes méritent surtout de fixer l'attention : 1<sup>o</sup> la polarité électrique du disque de résine produit une polarité analogue dans les métaux; 2<sup>o</sup> quand l'électricité des pôles est déchargée, l'électricité opposée, qui reste dans le métal, ne détruit pas la force polaire du disque, mais se constitue avec elle dans une neutralité apparente, et quand on éloigne le métal du disque, l'électricité le suit, et l'état polaire du gâteau de résine reparait encore. Si la surface de ce dernier et celles de l'armature sont assez unies pour se toucher dans tous les points, les électricités contraires, contenues dans les deux, exercent réciproquement une si forte attraction, qu'il faut un grand effort pour

séparer l'armature du gâteau. Nous ne connaissons pas assez la nature de l'électricité, pour nous faire une idée juste de la différence qui existe entre la neutralité électrique qui s'établit ainsi entre l'électricité de la surface du gâteau et l'électricité contraire du métal, et entre la neutralité qui naît de la décharge des pôles par un conducteur; mais une explication satisfaisante de ce phénomène contribuerait certainement au progrès de la connaissance de l'électricité.

De ce qu'il vient d'être dit, il résulte : 1° que des conducteurs isolés peuvent être polarisés; 2° que leur état polaire peut être ramené à l'équilibre par leur propre masse, dans toutes les directions, excepté dans celle de la polarisation.

Appliquons maintenant ces conclusions à des phénomènes électriques d'une autre espèce.

*Électricité par contact.* *Volta* a découvert que deux métaux différents se chargent d'électricité par leur contact mutuel, et que, étant ensuite isolés, ils contiennent de l'électricité libre, l'un  $+E$ , l'autre  $-E$ , ce qui n'a pas lieu quand les pièces mises en contact sont du même métal. *Volta* exécuta cette expérience en prenant deux disques circulaires de métaux différents, bien unis et polis, et les munissant de manches formés d'un corps non conducteur, à peu près comme les disques métalliques de la figure précédente. L'un des disques était de zinc, l'autre d'un métal quelconque, de fer, étain, plomb, cuivre, argent ou or. En les pressant fortement l'un contre l'autre, par leurs faces polies, mais sans leur faire subir de frottement, et en les séparant ensuite à l'aide des manches qui les isolaient, il reconnut, au moyen d'un électroscope sensible, que le zinc était chargé de  $+E$  libre, et l'autre métal, d'une quantité correspondante de  $-E$  libre. Le zinc devenait électro-positif par le contact avec tous les autres métaux; chacun de ces derniers se chargeait, dans l'ordre dans lequel ils viennent d'être cités, d'électricité positive au contact avec les métaux qui viennent après. L'électricité, devenue libre, variait d'intensité dans l'ordre des métaux cités; elle était d'autant plus intense, que le métal mis en contact avec le zinc était placé plus près de l'or, lequel en produisit le plus. Cela prouve que l'électricité développée par le contact se trouve en rapport avec les propriétés chimiques de ces métaux. En effet, ceux-ci viennent d'être cités dans l'ordre dans lequel leur affinité pour l'oxygène

diminue; il en résulte donc que plus ils diffèrent d'affinité, plus est grande la quantité d'électricité dégagée par leur contact, et que le métal doué de la plus grande affinité pour l'oxygène se charge constamment de  $+E$ , en abandonnant  $-E$  au métal qui en possède moins. C'est ainsi que le cuivre devient électro-négatif au contact du zinc, et électro-positif au contact de l'or.

*Volta* fut conduit à cette découverte par ses recherches sur la cause des phénomènes appelés *galvaniques*. Ces phénomènes avaient été pour la première fois observés sur une grenouille fraîchement tuée et disséquée; celle-ci éprouva des convulsions quand la moelle épinière fut touchée avec un métal, et toute autre partie du corps de l'animal avec un autre métal, et que les deux métaux furent mis en contact. Évidemment, ce phénomène était de nature électrique; cela résultait déjà de ce que les convulsions sont également produites quand la grenouille se trouve en contact avec un seul métal, et qu'on tire des étincelles d'une machine électrique placée à quelque distance; il n'y a pas de nécessité de faire communiquer l'électricité immédiatement avec la grenouille et le métal qui la touche, pourvu que ce dernier soit, par un conducteur, mis en rapport avec le sol. Mais on ignorait d'où provenait l'électricité qui accompagne les convulsions produites, dans l'expérience citée, par le contact de deux métaux différents, jusqu'à ce qu'enfin *Volta* réussit à en trouver la cause, et fut, en même temps, conduit à des découvertes bien plus importantes encore.

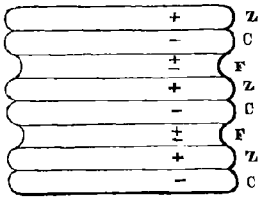
Certes, il existe bien peu d'expériences qui aient été répétées et confirmées autant de fois que les expériences fondamentales de *Volta*, et cependant il n'en est point qui aient été combattues avec autant d'ardeur et d'opiniâtreté. Aujourd'hui même, on trouve encore beaucoup de naturalistes très-respectables qui nient, de la manière la plus positive, l'existence de l'électricité développée par le contact. Toutefois, ces doutes et les recherches soignées qu'ils ont provoquées, ont été d'une grande utilité à la science. Car le fait cité, qui, au premier coup d'œil, semble offrir si peu d'importance, n'en est pas moins la clef du système théorique de la chimie actuelle.

*Volta*, en poursuivant les conséquences tirées de ce fait, fut conduit à la découverte de la *pile électrique* (ou *voltaïque*). Il est vrai que les phénomènes physico-électriques furent l'objet princi-

pal de ses recherches. Mais l'étude de ces phénomènes, continuée tant par *Volta* lui-même que par beaucoup d'autres naturalistes, fit connaître ces résultats si remarquables, dont l'ensemble constitue ce que nous désignons par le nom général de *phénomènes hydro-électriques*.

La *pile électrique*, considérée sous sa forme la plus simple, est composée de disques de zinc et de cuivre, placés les uns sur les autres, et alternant avec des couches minces d'un liquide qui, dans les ouvrages sur la pile, est ordinairement désigné sous le nom de *conducteur humide*, tandis que les métaux sont appelés *électromoteurs* de la pile. Le liquide peut n'être que de l'eau, qui cependant est moins propre à cet usage que les dissolutions aqueuses d'un alcali, d'un acide ou d'un sel. Plus la faculté conductrice de l'eau est augmentée par le corps qui s'y trouve dissous, plus la dissolution est propre à servir de conducteur humide.

Fig. 3.



La figure 3 ci-contre fait voir l'ordre dans lequel les éléments doivent être placés, pour que la pile soit mise en action.

Z est un disque de zinc, C un disque de cuivre, et F est un disque plus petit de carton peu épais ou de drap, préalablement imbibé d'un liquide conducteur.

Ces trois disques forment ensemble ce qu'on appelle un *couple*. Plus ces couples ainsi superposés sont nombreux, plus aussi les phénomènes électriques produits par la pile sont intenses, du moins dans certaines limites, relativement au nombre des couples.

Quand on a ainsi réuni 50 à 100 couples, dans lesquels les métaux sont partout tournés du même côté, et qu'on a placé des électromoteurs sur le conducteur humide du dernier couple, de sorte que la pile est terminée à ses deux extrémités par des métaux, comme le montre la figure 3, la pile se trouve dans un état de polarité, si elle est d'ailleurs bien isolée, et que l'air soit sec; l'extrémité zinc est le pôle +, et l'extrémité cuivre le pôle - : les électricités libres manifestent le plus d'intensité aux deux bouts, et diminuent à partir de là vers le milieu, où se trouve le plan d'indifférence. Quand on rompt la pile par le milieu, en séparant deux métaux, on trouve que les moitiés séparées conservent encore leur polarité, quoiqu'à un moindre degré; quel que soit ce

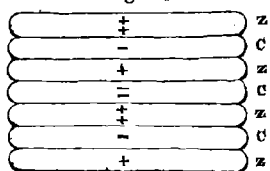
mode de séparation, chaque fragment de pile est doué de polarité, mais en quantité d'autant plus faible que le fragment est plus petit. On voit donc se reproduire ici, relativement à la polarité, des phénomènes tout à fait semblables à ceux que présente la tourmaline.

Nous venons d'apprendre que, par le contact du zinc avec le cuivre, les métaux entrent dans un rapport de polarité, et que le zinc se trouve chargé de  $+E$ , le cuivre de  $-E$ ; l'électricité ainsi distribuée ne peut pas, comme on le conçoit facilement, arriver à l'équilibre par la voie qui a servi à la produire. Le conducteur humide, placé entre les métaux différents, prend également part à l'état polaire de ceux-ci; le liquide se charge de  $-E$ , le long de la face positive du zinc, et de  $+E$ , le long de la face négative du cuivre. Tant que l'électricité des pôles ne trouve aucun moyen de se mettre en équilibre, à l'aide d'un corps conducteur établissant une communication, la pile se maintient dans cet état polaire; mais dès qu'on réunit les pôles par un corps conducteur, la polarité cesse de se manifester; il s'établit un équilibre apparent dans toute la longueur de la pile.

Mais la propriété conductrice des corps polaires fait naître des phénomènes qui ne sont pas produits par les corps non conducteurs polarisés. Un courant électrique traverse sans cesse le corps conducteur entre les deux pôles de la pile; le fluide  $+E$  du liquide sature  $-E$  du cuivre, et du côté opposé, le fluide  $+E$  du zinc se trouve saturé par  $-E$  du liquide. Mais comme la polarité est instantanément rétablie aux surfaces métalliques en contact, elle se transforme en un courant continu d'électricités. Le fluide  $-E$  chemine sans cesse du zinc au cuivre, et le fluide  $+E$  va du cuivre au zinc; ces deux électricités se saturent au contact du liquide avec les métaux, de manière à produire  $OE$ ,  $+E$  se rendant du côté zinc du liquide au côté cuivre, et  $-E$  de ce dernier au côté zinc. Cet échange réciproque continue aussi longtemps que les électricités libres des pôles sont déchargées; mais dès qu'on interrompt la communication, cet échange cesse, et la pile rentre dans l'état de polarité stationnaire, jusqu'à ce que le courant soit rétabli.

Une observation superficielle pourrait faire croire que, pour produire ces effets, il suffirait d'empiler les électromoteurs les uns sur les autres; mais, ainsi qu'on le voit dans la figure 4, ci-

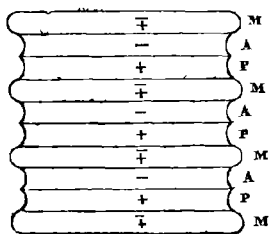
Fig. 4.



jointe, une pareille construction a l'inconvénient que des deux côtés le zinc est en contact avec le cuivre, et le cuivre avec le zinc, de sorte que les mêmes espèces d'électricité étant produites des deux côtés, elles se repoussent ; la polarité disparaît alors, et la pile entière ne développe pas plus d'électricités libres qu'un seul couple d'électromoteurs. C'est en cherchant à détruire cette action égale des deux côtés de chaque métal, que *Volta* fut conduit à placer un morceau d'étoffe humide entre chaque couple.

Mais ce ne sont pas seulement les métaux qui acquièrent par leur contact mutuel un état électrique ; cette propriété est générale et appartient à tous les corps solides ou liquides, c'est-à-dire, fondus ou dissous. Cependant, cette électricité par contact offre la plupart du temps si peu d'intensité, que son existence ne peut être que difficilement démontrée par l'expérience directe à l'aide des électroscopes ; mais elle se trahit d'une manière très-sensible par l'accroissement de l'électricité par contact, qu'elle produit dans une pile électrique à plusieurs couples. On peut de cette manière construire des piles électriques formées d'un métal et de deux liquides, pourvu que le métal excite de l'électricité par son contact avec l'un d'eux, ou mieux encore, pourvu qu'il excite des électricités contraires. Dans la figure 5, ci-jointe, M est un disque

Fig. 5.



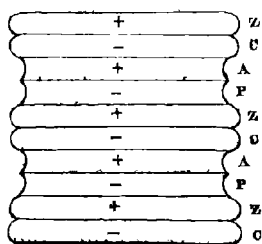
métallique, A une rondelle de drap imbibée d'un acide étendu, et P une rondelle semblable, imbibée d'une dissolution alcaline, par exemple, d'ammoniaque ou de potasse. Le côté du métal qui est en contact avec l'alcali devient négatif, et l'alcali positif ; tandis que le côté qui est en contact avec l'acide devient positif, et l'acide négatif. Les dissolutions de l'acide et de l'alcali formant une continuité de liquide, on a un conducteur humide dont les deux côtés se chargent, par le contact avec le métal, d'électricités différentes, et la pile entre dans un état polaire. Quand on décharge les pôles de cette pile, elle donne aussi un courant électrique continu, et la polarité électrique produite par le contact avec le liquide, excite dans le



métal le fluide  $+E$  du côté de l'acide, et le fluide  $-E$  du côté de l'alcali; ces électricités se réunissent dans le métal à l'état de  $OE$ ; tandis que dans le liquide, le fluide  $+E$  qui part du côté de l'alcali, et le fluide  $-E$  qui part du côté de l'acide, vont en sens contraire et se mettent en équilibre.

Quand on construit une pile avec deux métaux et deux liquides, de telle manière que les deux espèces d'électricité agissent dans le même sens, la polarité et les phénomènes de décharge deviennent beaucoup plus intenses que quand on emploie deux métaux et la dissolution d'un sel dans l'eau. La figure 6, ci-indiquée, fait

Fig. 6.



voir comment une pile semblable devient électrique par la double électricité produite au contact des métaux entre eux et au contact de ces métaux avec chacun des liquides. Les effets chimiques produits par le mouvement électrique de la pile portent peu à peu l'acide du côté cuivre au côté zinc, et l'alcali du côté zinc au côté cuivre; dès que cela a eu lieu, l'intensité électrique a diminué considérablement, et ce qui en reste provient seulement de la prépondérance que le contact des métaux peut avoir, en sens inverse, sur l'électricité excitée par le contact avec les parties constituantes échangées du liquide.

Autant que nous sachions jusqu'à présent, les sels neutres à base alcaline, dissous dans l'eau, n'excitent point d'électricité par leur contact avec les métaux. Il s'ensuit que, quand une pareille dissolution sert de conducteur humide, le dégagement d'électricité dépend entièrement de l'électricité produite par le contact des métaux, et que la part pour laquelle le sel entre dans les phénomènes électriques excités, ne consiste qu'en ce qu'il augmente la faculté conductrice du liquide, de manière que, pendant la décharge des pôles, la distribution des électricités dans le liquide peut s'effectuer avec assez de promptitude.

Une pile construite avec du zinc, du cuivre et de l'eau pure, dans l'ordre  $Z, C$ , etc., donne, avec un nombre suffisant de couples, des phénomènes de polarité assez sensibles, tant que les pôles se trouvent isolés; mais quand on les réunit, le courant obtenu est très-faible, et lorsqu'on enlève ensuite le corps qui avait établi la communication, il se passe quelque temps avant que la polarité

ait atteint son maximum. Tout cela repose sur ce fait, que l'eau pure conduit mal les électricités ; dans la couche d'eau, la polarité est donc lentement excitée, et, lors de la décharge, lentement détruite.

Si le conducteur humide de la pile pouvait être représenté par un corps qui, par son contact avec les métaux, ne s'opposât d'aucun côté au développement de leur électricité, et qui ne fût pas détruit peu à peu par la distribution électrique, on aurait ainsi une pile, dans laquelle la décharge des pôles entretiendrait un courant électrique continu. Mais un pareil corps n'a pas encore été découvert.

Cependant les piles sèches offrent quelque chose d'approchant. On les construit avec du papier argenté et doré, c'est-à-dire, avec du papier recouvert d'un côté de feuilles minces d'étain battu, et de l'autre de feuilles minces de laiton également battu. Si l'on superpose des disques faits avec ce papier, de manière que l'étain se trouve partout en contact avec le laiton, et qu'on en réunisse ainsi de 600 à 1000 et au delà, à l'aide d'un appareil qui les isole, on a une pile polaire perpétuelle, dans laquelle l'étain représente le zinc, le laiton le cuivre, et le papier le conducteur humide. Si l'on fait des conducteurs isolés des pôles d'une semblable pile, et qu'on les approche jusqu'à une faible distance, mais pas assez pour qu'il y ait contact, on peut faire osciller des corps légers, isolés, entre les boutons des conducteurs, et les maintenir dans un mouvement perpétuel par l'attraction et la répulsion des boutons des pôles ; on les a même employés comme moteurs et comme régulateurs dans les horloges. Je possède des piles qui ont, après plus de vingt ans, conservé toute la polarité qu'elles avaient au commencement. Il est évident qu'on pourrait leur donner plus d'intensité en se servant de meilleurs électromoteurs pour recouvrir le papier. Le courant électrique produit par la décharge continue des pôles est extrêmement faible, et, pour la même raison, même plus faible que dans les piles à eau pure. La décharge opérée par un corps qui oscille entre les pôles est justement telle, que la polarité de la pile peut se rétablir entre chaque oscillation. La forme extérieure de la pile électrique telle qu'elle vient d'être décrite, est très-propre à la démonstration théorique de son action, et, de plus, très-commode pour faire des essais en petit ; mais elle ne saurait produire des effets considérables.

Dans ces derniers temps on est parvenu à construire des piles, à l'aide desquelles on peut produire, avec un petit nombre de couples, des courants électriques d'une intensité et d'une durée étonnantes. De ce nombre sont les piles de *Grove*, de *Bunsen*, de *Pfaff*, etc. Une description de ces appareils m'éloignerait dans ce moment trop de mon objet principal, qui est l'exposition théorique; je renvoie donc à l'article *Pile électrique* dans la description par ordre alphabétique du dernier volume, où ces piles trouveront leur place.

J'ai considéré l'état électrique de la pile comme un résultat de l'électricité par contact. Mais, dès les premiers temps qui suivirent la découverte de *Volta*, on a cherché d'attribuer le développement de l'électricité à une autre cause, savoir, à l'action chimique qu'exerce le conducteur humide sur celui des métaux qui a la plus grande tendance à s'unir à l'oxygène, c'est-à-dire, sur le zinc, dont le côté tourné vers le liquide se trouve, pendant la décharge continue de la pile, ou dissous, ou oxydé, et couvert d'une couche d'oxyde de zinc. C'est dans le fait de cette altération du zinc qu'on a voulu trouver la cause de l'électricité de la pile; on admettait que, pendant la réaction, le fluide  $+E$  était mis en liberté et poussé sans cesse dans la direction du cuivre, de sorte que les pôles de la pile étant réunis par un corps conducteur, il devait se produire dans ce sens un courant continu d'électricité, pendant toute la durée de l'action chimique du liquide sur le zinc. Dans ce cas, on a pris pour cause du courant électrique, ce qui n'en est évidemment qu'un effet, ainsi que nous le verrons plus bas. On a appelé cela *la théorie chimique de la pile électrique*, en opposition avec la manière de voir que j'ai préférée, et qui a reçu le nom de *la théorie du contact*.

La théorie chimique de la pile est encore aujourd'hui vivement défendue par des naturalistes distingués, tels que *de la Rive*, *Faraday* et d'autres; l'explication des phénomènes électriques, d'après la théorie de *Franklin*, rentre aussi en grande partie dans cette doctrine.

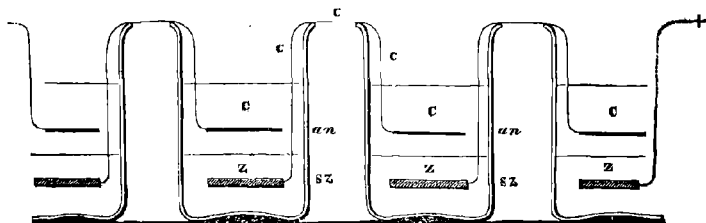
L'exactitude de l'expérience fondamentale de *Volta*, d'après laquelle deux métaux de nature différente se constituent, par leur contact, dans deux états électriques opposés, ne pouvant pas être niée, on déclara que cette électricité elle-même était produite par l'oxydation de l'un des deux métaux aux dépens de l'air; que

le métal ainsi oxydé se chargeait de  $+E$ , et que cette oxydation pouvait être si faible qu'elle échappait à l'œil. Mais l'électricité par contact peut être rendue sensible en employant des métaux qui, pendant des siècles, n'offrent pas la moindre trace d'oxydation aux dépens de l'air ; tels sont l'argent et l'or, dont le premier reçoit  $+E$ , et le second  $-E$ . Dans ce cas donc, l'explication au moyen d'une oxydation n'est admissible en aucune manière.

Quelque temps après la découverte de la pile, j'ai été moi-même du nombre de ceux qui regardaient comme exacte la théorie qui attribue l'électricité à cette source (1). Mais comme beaucoup de phénomènes en faveur de la théorie du contact avaient été mis au jour pendant la discussion sur la vraie cause de l'excitation électrique dans la pile, je résolus de m'assurer si la question ne saurait être décidée à l'aide d'une pile construite avec deux métaux et avec deux liquides, disposés de manière que le zinc n'était pas attaqué par le liquide avec lequel sa surface était en contact, tandis que le cuivre était oxydé et dissous avec avidité par le liquide dans lequel il plongeait. Si l'oxydation d'un des métaux avait été la cause de l'état électrique de la pile, le cuivre aurait été, dans ce cas, le métal attaqué, et serait devenu électropositif, tandis que le zinc se serait chargé d'électricité négative, de sorte que la polarisation de la pile aurait été inverse. A cet effet, je fis bouillir la limaille de zinc avec une dissolution concentrée de sulfate zincique, afin de la saturer de métal avant de l'employer comme un liquide de la pile destiné à être mis en contact avec le zinc. L'expérience fut exécutée de la manière suivante ;

Dans la figure 7 ci-dessous, C est un disque circulaire de cui-

Fig. 7.



(1) *Elektriska Stapelns teori* (Théorie de la pile électrique), *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie*, II, 14. Stockholm, 1807.

vre, portant un long appendice *cc*, recourbé comme dans la figure, et soudé par l'autre extrémité au bord d'un disque de zinc *Z*, de même dimension que le disque de cuivre; les deux disques pouvaient ainsi être plongés horizontalement dans les deux vases de verre d'égale hauteur, placés l'un à côté de l'autre. Je fis usage de douze électromoteurs semblables et d'un égal nombre de vases de verre, quoique la figure n'en indique que deux. Dans un des électromoteurs l'appendice de cuivre était coupé par le milieu, afin de pouvoir conduire le courant électrique dont la direction devait être examinée, entre les points de section qui forment ici les pôles. La dissolution du sulfate zincique fut versée au fond des vases de verre jusqu'à ce que son niveau se trouvât à la moitié de la hauteur comprise entre les disques de zinc et de cuivre. Sur cette dissolution on fit couler de l'acide nitrique (de l'eau-forte ordinaire), par un entonnoir de verre mince dont l'extrémité était courbée vers le haut, de manière que l'acide arriva sur la solution de zinc beaucoup plus pesante, sans s'y mêler; on continua à verser de l'acide jusqu'à ce qu'il dépassât un peu le disque de cuivre. Les deux liquides se trouvaient ainsi, en couches séparées, l'un au-dessus de l'autre, comme l'indiquent dans la figure les lettres *an* et *sz*. Pendant qu'on montait l'appareil et avant que les pôles fussent réunis, le cuivre fut rapidement dissous par l'acide; il y eut un dégagement abondant de gaz oxyde nitrique, qui se présentait sous forme de petites bulles à la surface du cuivre et colorait le liquide en vert.

Dès que les pôles furent réunis, le cuivre cessa d'être dissous, et il se forma, près des lames de zinc, un nuage d'oxyde zincique, tandis que la couleur verte de l'acide disparut peu à peu, et qu'il se déposa, à la surface des disques de cuivre, de petits grains cristallins de cuivre réduit. Le courant électrique était extraordinairement intense pour un si petit nombre de couples, ce qui était dû à l'action alors inconnue de deux liquides dans la pile; la direction des électricités était comme à l'ordinaire: le zinc se trouvait à l'état positif, le cuivre à l'état négatif. Lorsqu'on interrompit la communication entre les pôles, le cuivre fut de nouveau dissous dans l'acide, tandis que le zinc cessa de s'oxyder. Il était donc évident que la combinaison chimique avec l'oxygène, qui, avant la réunion des pôles, eut lieu pour l'un des métaux, le cuivre, ne pouvait être la cause des phénomènes électriques, puisque cette com-

binaison n'avait plus lieu dès que les pôles furent réunis, et que le courant électrique suivit la direction conforme au principe de l'électricité par contact. L'oxydation du zinc pendant la réunion des pôles, ne pouvait être une cause d'excitation électrique, attendu que la cause doit précéder l'effet. Cette oxydation était évidemment le résultat du mouvement des électricités dans la pile, tout aussi bien que la réduction simultanée du cuivre et la disparition de l'affinité de ce dernier pour l'acide. Cette expérience si simple prouve incontestablement que les phénomènes chimiques qui se manifestent dans le conducteur humide de la pile, ne sont pas la cause, mais au contraire l'effet de l'état électrique, et qu'ils peuvent être provoqués de telle manière, qu'ils deviennent même l'inverse de ce qu'ils étaient avant que les courants électriques opposés entrassent en mouvement.

Les adversaires de la théorie du contact ont essayé de donner à cette expérience des explications tout à fait inadmissibles, afin d'en mettre le résultat dans un accord apparent avec la théorie dite chimique de la pile, qui est, par cette expérience, complètement renversée. Il existe contre cette théorie encore beaucoup d'autres objections tout aussi décisives, que je crois inutile de citer ici.

Il y a *courant électrique* lorsque les électricités passent avec violence par un corps non conducteur, afin de se mettre en équilibre, ou lorsqu'elles parcourent un corps plus ou moins bon conducteur, en se réunissant de manière à produire l'état O E. Je n'ai pas l'intention de dire ici du courant électrique plus qu'il n'en faut pour établir les faits fondamentaux qui le caractérisent, et dont la connaissance est indispensable pour comprendre les explications desquelles nous partirons pour nous rendre compte de plusieurs phénomènes chimiques.

Nous allons d'abord faire connaître les *propriétés physiques* du courant électrique. L'étincelle électrique n'est autre chose qu'un courant électrique passant à travers un corps non conducteur, l'air, avec un dégagement de chaleur et de lumière, qui a donné lieu au nom d'*étincelle*.

Il ne faut pas s'imaginer que, lorsqu'une étincelle électrique passe d'un corps isolé, chargé d'électricité, à un autre corps qui, à l'aide d'un conducteur, a été mis en rapport avec le sol, ce soit seulement l'électricité libre du corps isolé qui passe ainsi à tra-

vers l'air, et ensuite à travers le corps sur lequel elle paraît jaillir. Les choses ne se passent pas ainsi. L'électricité opposée jaillit en même temps de ce corps, et les deux électricités se réunissent en chemin, de manière à produire O E. En examinant ce phénomène de plus près, on voit ordinairement que l'étincelle devient, à partir des deux côtés, plus mince vers le milieu, où elle disparaît. Si les boutons des deux corps sont également arrondis, le phénomène de l'étincelle se produit exactement dans le milieu de l'espace qui sépare les deux corps; dans le cas contraire, il se produit d'autant plus près d'un des corps que sa surface est plus aplatie, suivant les lois d'après lesquelles l'électricité s'écoule de surfaces de formes différentes. Quand on voit une étincelle électrique, on croit ordinairement qu'elle jaillit d'un point à l'autre; mais cela tient seulement à ce qu'à son insu on a l'habitude de juger d'un phénomène d'après l'idée qu'on s'est faite sur la manière dont il doit se passer, et cette idée une fois admise, l'observation ne suffit plus pour donner la conviction d'une erreur. Quoique l'impression que produit l'étincelle dans l'œil, ne disparaisse pas aussi rapidement que l'étincelle elle-même, il peut être démontré par des recherches physiques qui ne sauraient être citées ici, que la vitesse de l'électricité est plus grande que celle de la lumière, et que, par conséquent, l'étincelle jaillit d'un corps à l'autre dans un espace de temps si petit, que l'idée de commencement et de fin est hors de notre portée. Les phénomènes de rétrécissement et de disparition de l'étincelle dans le milieu dont nous avons parlé, ne peuvent plus être observés quand les étincelles acquièrent une certaine force; mais comme ces phénomènes accompagnent toujours les étincelles d'une certaine dimension, ils doivent avoir une cause; or, cette cause est inexplicable, d'après la théorie de *Franklin* sur la nature de l'étincelle, tandis qu'elle ressort clairement de la théorie de *Symmer*, d'après laquelle des électricités opposées se rencontrent et disparaissent à l'état de O E.

La propriété éclairante de l'étincelle électrique implique une production de lumière. Mais cette étincelle contient aussi de la chaleur; car, quand elle tombe sur de l'éther, celui-ci prend à l'instant même feu, et la plus petite étincelle électrique qui passe à travers un mélange de gaz hydrogène et de gaz oxygène, l'enflamme instantanément avec explosion. Avec des étincelles plus

fortes, on peut enflammer du coton saupoudré de résine en poudre. Tous les corps susceptibles d'être ainsi enflammés exigent pour cela une très-haute température; la température de l'étincelle électrique est donc plus élevée encore. Le résultat final est que, lorsque les deux électricités se neutralisent sous forme d'étincelle, de manière à se constituer en OE, il y a production de lumière ou de chaleur, ou mieux d'une température si élevée, que la chaleur devient lumineuse.

L'étincelle qui naît de la décharge de la pile, et la foudre, qui enflamme quelquefois nos maisons, sont deux phénomènes de même nature : ils ne diffèrent que par les quantités d'électricités qui se mettent en équilibre.

Quand les électricités arrivent à l'équilibre, au moyen de conducteurs qui suffisent parfaitement à leur passage, elles disparaissent à l'état OE, sans production de lumière ou de chaleur. Lorsque la capacité du corps conducteur est au contraire trop petite pour la quantité d'électricité à décharger, sa température s'élève, suivant les circonstances, depuis une douce chaleur jusqu'au rouge, jusqu'à la fusion du conducteur, et même jusqu'à sa réduction à l'état de gaz. A l'aide des courants électriques intenses et constants, tels que ceux produits par les piles de *Grove*, *Bunsen*, etc., un fil de platine de longueur et d'épaisseur convenables peut être maintenu au rouge blanc pendant plusieurs heures; quand on décharge une pareille pile entre deux morceaux de charbon à pointes coniques, on voit apparaître entre les pointes, même dans le vide et dans des gaz exempts d'oxygène, un rayon de lumière si éblouissant, qu'on pourrait l'appeler un petit soleil, et que l'œil est incapable de supporter, pour peu que la force de la pile soit considérable. Ces faits démontrent le rapport intime de l'électricité avec la chaleur et la lumière.

Afin de compléter ces considérations sur le rapport mutuel des dynamides, nous allons encore ajouter quelques mots sur la relation qui existe entre le courant électrique et le magnétisme. L'étude de la physique apprend que le magnétisme possède, comme l'électricité, un état de polarité. Il a aussi un courant, comme nous allons le voir; mais ce courant est également bien conduit par tous les corps et par le vide; sa direction ne saurait donc être changée par la matière, comme celle du courant électrique, qui suit de préférence les bons conducteurs, et se trouve



arrêté dans sa marche par les corps non conducteurs. Pour le courant magnétique, on ne connaît avec certitude que deux corps non conducteurs, le fer et le nickel, qui, sous l'influence magnétique, passent à un état polaire, comme les corps non conducteurs électriques sous l'influence des courants électriques.

Tout courant électrique excite un courant magnétique. Autour d'un conducteur électrique, traversé par un courant électrique, circulent les dynamides magnétiques dans des directions opposées entre elles, formant ou paraissant former un angle droit avec la direction du courant électrique, et accompagnant celui-ci dans tous les points de sa marche. On dirait que les dynamides magnétiques sont réellement en mouvement, chacune en sens inverse, d'où résulterait le mouvement rotatoire produit dans un aimant mobile, dont une moitié polaire seulement entre dans la sphère d'action magnétique qui se trouve autour du conducteur électrique, circonstance dans laquelle l'aimant se meut dans des directions opposées, suivant que l'une ou l'autre moitié polaire arrive dans la sphère d'action magnétique du conducteur électrique. Il ne serait pas convenable d'entrer ici plus avant dans la description de ces phénomènes, que je n'ai voulu qu'indiquer comme des faits positifs du ressort de la physique. On les a désignés sous le nom de phénomènes *électro-magnétiques*. Ils disparaissent instantanément dès que le courant électrique cesse.

D'autre part, le courant magnétique s'entoure d'une atmosphère électrique qui consiste, de son côté, en un mouvement des dynamides électriques, dans des directions opposées, et à angle droit avec celui du courant magnétique. Mais l'atmosphère électrique dépend de la matière conductrice qu'elle peut traverser, et ne se manifeste pas hors de celle-ci, comme l'atmosphère magnétique, qui est indépendante de la matière. Outre le courant magnétique, circulant autour du courant électrique, il n'existe qu'une seule manière de mettre les dynamides magnétiques en mouvement; c'est de les faire aller et venir en sens opposé d'une extrémité d'un morceau de fer doux à l'autre. On sait que lorsqu'on applique les bouts d'un morceau de fer pur et doux, sous la forme d'un fer à cheval, à un aimant de même forme, il se produit, dans le fer, — M au pôle + de l'aimant, et *vice versa*; mais cet effet disparaît dès qu'on les sépare, et se reproduit dans un ordre inverse, quand on change les pôles de

l'aimant aux extrémités du fer. Lorsqu'on fixe le morceau de fer, et qu'à l'aide d'un mécanisme approprié on imprime à l'aimant un mouvement de rotation très-rapide, de manière que les pôles passent continuellement, l'un après l'autre, près des extrémités du fer à cheval, celui-ci acquiert, au moment où l'un des pôles de l'aimant passe au-dessous de lui, la polarité magnétique contraire; cet effet change aussi promptement que les pôles de l'aimant. Dans ce cas, les dynamides magnétiques entrent dans le fer en un mouvement rapide, qui se dirige, d'un bout du métal à l'autre, dans des sens opposés. Si l'on entoure maintenant le fer doux d'un fil de cuivre, enveloppé de soie, pour empêcher les électricités de passer latéralement d'une circonvolution à l'autre (plus les circonvolutions sont nombreuses, mieux cela vaut), il s'établit dans le fil un courant électrique que l'on peut, à l'aide des bouts du fil, conduire à volonté, comme le courant ordinaire. Ce courant donne des étincelles et des commotions, produit dans les liquides des décompositions chimiques, etc.; mais il va et vient sans cesse, comme le courant magnétique, et change de direction, absolument dans le même moment et avec la même vitesse que celui-ci. Cependant, à l'aide d'un mécanisme particulier, appelé *commutateur*, et placé dans une certaine partie du conducteur, en dehors de la sphère d'action magnétique, on peut imprimer une direction au courant. Mais une description détaillée de cet appareil ne peut entrer dans le plan de cet ouvrage. Si le fer doux se trouvait enveloppé d'un étui de cuivre continu, les électricités suivraient dans celui-ci un mouvement rotatoire en sens opposé, en formant un angle droit avec la direction du courant magnétique; ils échapperaient alors à l'observation. Ces effets ont été désignés par le nom de *phénomènes électro-magnétiques*, et l'électricité excitée de cette manière a été appelée *électricité par induction*.

La question de savoir si, sous l'influence de la polarité fixe de l'un des couples des dynamides, l'autre couple se trouve dans une rotation permanente autour de son axe de polarisation, présente un problème qui reste encore à résoudre. On a supposé que dans les aimants les électricités circulent sans cesse autour de l'axe de polarisation; car lorsqu'on conduit un courant électrique à travers un fil métallique plié en hélice à un grand nombre de tours, il s'établit, dans la ligne centrale du cylindre ainsi

formé, un axe magnétique qui reste fixe tant que le courant chemine; mais cet axe est une suite nécessaire des courants magnétiques qui coïncident dans cette ligne, et dont le courant n'éprouve point d'interruption, quoique leur action paraisse fixe, tant qu'ils continuent. La concordance qui, sous tous les autres rapports, existe entre les propriétés physiques des dynamides électriques et magnétiques, devrait avoir pour résultat que, dans le cas d'une polarité électrique fixe, les dynamides magnétiques circulassent aussi autour de la direction de polarisation d'un corps électro-polaire; ceci serait bien facile à constater avec des aiguilles aimantées sensibles, puisque la rotation magnétique n'est pas liée à la matière. On a donc tout lieu de penser que, dans l'état de polarité fixe, les deux espèces de dynamides se trouvent en repos.

D'autres expériences ont fait voir que, dans un corps conducteur de l'électricité chauffé dans un point, il s'établit des courants électriques qui partent de ce point, tandis que d'autres y arrivent, et qu'autour de ces courants il se forme des courants magnétiques existant en dehors de la matière, et susceptibles d'être ainsi appréciés. Ces courants deviennent surtout intenses quand on soude deux métaux dans deux endroits différents, et qu'on chauffe l'une des soudures ou qu'on la refroidit fortement. C'est sur ce principe qu'est fondé le plus sensible de tous les instruments destinés à l'évaluation de faibles différences de température, savoir : le thermoscope de *Nobili*. (Voyez l'article Thermomètre dans le dernier volume.) Ces effets ont reçu, en physique, le nom de *phénomènes thermo-magnétiques*, ou *thermo-électriques*.

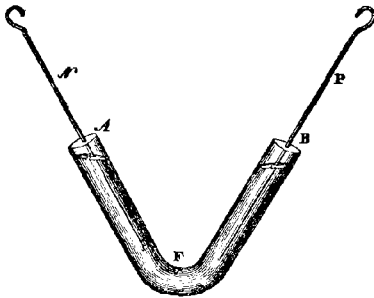
Ce qui a précédé sera suffisant pour établir la conviction que les dynamides ont une cause fondamentale commune, et sont les effets différents de cette cause, quelle qu'elle soit; que celle-ci n'est pas invariablement liée à la matière, et qu'elle est universellement répandue. C'est ce que démontre surtout l'influence immense que le soleil exerce, par le moyen de la lumière traversant l'espace, sur la terre et sur tous les points du globe accessibles à la lumière; c'est ce que démontre encore le passage de l'électricité et du magnétisme à travers le vide.

*Effets chimiques du courant hydro-électrique.* Quand un courant électrique continu passe à travers un corps liquide composé, les parties constituantes de ce dernier sont séparées et mises en li-

berté; cependant, cette décomposition s'effectue de telle façon, que non-seulement les éléments du corps composé cessent d'être combinés, mais qu'ils ne deviennent libres qu'au point où le liquide est en contact avec les métaux chargés d'électricités contraires qui amènent le courant électrique; les éléments sont alors si parfaitement séparés, qu'aucune portion de l'un n'apparaît mélangée avec l'autre. C'est sur la séparation des parties constituantes et leur distribution aux points doués de polarités opposées, qu'est basé le système théorique de la chimie actuelle.

Pour ce qui concerne la nature des corps qui, de chaque côté polaire, sont séparés du corps liquide composé, je ne puis m'exprimer ici que d'une manière générale, puisque je dois supposer que mes lecteurs ne connaissent pas encore ces corps. Pour en donner plus facilement une idée, je vais rapporter mes données à la figure 8 ci-jointe.

Fig. 8.



AB est un tube de verre, ouvert aux deux bouts et recourbé dans le milieu; il repose sur la partie courbée en dehors. On y introduit une dissolution aqueuse F, qui doit arriver dans chaque branche à une certaine hauteur. N et P sont deux fils métalliques qui plongent dans le liquide de manière à n'être éloignés

l'un de l'autre que d'un demi-pouce. N conduit l'électricité du pôle négatif de la pile, et P celle du pôle positif. Ces fils peuvent être d'un métal quelconque; nous allons d'abord admettre qu'ils soient d'or ou de platine, parce que ces métaux ne se combinent avec aucune des parties constituantes du liquide, qui deviennent libres d'un côté ou de l'autre. Admettons, de plus, que le liquide soit une dissolution aqueuse de sulfate potassique, sel composé, comme nous l'avons déjà vu, d'acide sulfurique et de potasse. Dès qu'on met chacun des fils N et P en rapport avec l'un des pôles de la pile, il s'établit un courant électrique qui passe à travers le liquide; — E se rend de N à P, et + E de P à N. Au moment même où le courant électrique commence, les fils métalliques se couvrent de petites bulles d'air, qui se détachent et montent

dans les branches du tube; elles proviennent de la décomposition de l'eau. Ce liquide est composé, comme nous l'avons déjà dit, de deux éléments : oxygène et hydrogène, dans le rapport de un atome du premier et de deux atomes du dernier. Ne pouvant exister à l'état libre que sous forme de gaz, ils prennent cette forme dans le moment où ils sont dégagés, ils se déposent sur les fils, et s'élèvent ensuite jusqu'à la surface du liquide, où l'on peut, à l'aide d'un appareil convenable, les recueillir séparément. Le gaz hydrogène se rend au conducteur négatif N, tandis que le gaz oxygène s'accumule au conducteur positif P. En mesurant les gaz recueillis, on reconnaît que le volume du gaz hydrogène est exactement le double de celui du gaz oxygène, rapport dans lequel ces gaz se trouvent combinés dans l'eau.

Mais le sulfate potassique est également décomposé : il s'en sépare de la potasse, qui se rend au — conducteur N, et de l'acide sulfurique qui est transporté au + conducteur P. La potasse et l'acide sulfurique étant tous deux solubles dans l'eau, ils restent dans le liquide, dont la saveur devient acide autour de P, et alcaline autour de N. La potasse et l'acide sulfurique peuvent aussi être décomposés de leur côté; mais tant que l'eau, qui se décompose plus facilement, se trouve en excès, les deux autres corps nommés n'éprouvent point d'altération.

Lorsque, au contraire, le liquide contient en dissolution un sel, dont une des parties constituantes ou toutes deux se décomposent plus facilement que l'eau, et que la solution n'est pas trop étendue, l'eau n'éprouve aucune altération, tandis que les parties constituantes du corps plus facile à décomposer sont séparées. Le liquide contient-il, par exemple, un sel soluble, à base d'oxyde plombique ou d'oxyde cuivrique, tel que l'acétate plombique ou le sulfate cuivrique, alors le sel et l'oxyde métallique sont tous deux décomposés : le métal du dernier se rend seul au conducteur N, et s'y dépose, tandis que l'acide et l'oxygène sont transportés au point P, où le premier se dissout dans le liquide et s'accumule autour de P, pendant que le dernier s'en va à l'état gazeux.

Toutes les combinaisons du premier ordre, formées d'oxygène et d'un autre corps élémentaire, sont, à l'état de dissolution, décomposées de telle manière que l'oxygène devient libre au conducteur positif, et l'autre élément au conducteur négatif. Tant que la force de combinaison qui réunit l'hydrogène à l'oxygène est plus

grande que celle qui existe entre les parties constituantes des corps dissous dans l'eau, la combinaison de ces derniers est seule décomposée, à moins que le courant électrique ne soit très-intense, et la portion du composé dissous très-petite. C'est d'ordinaire le corps dont les parties constituantes jouissent réciproquement de la plus faible force de combinaison, qui est préférablement décomposé. Ainsi, si l'eau contient en dissolution des corps dont les parties constituantes ont mutuellement plus d'affinité que n'en possèdent l'hydrogène et l'oxygène l'un pour l'autre, l'eau seule est décomposée. Du reste, ce qui a été dit plus haut sur la modification de la force de combinaison par la masse, s'applique aussi au cas présent : quand un corps, dont les parties constituantes sont douées d'une très-grande force de combinaison, se trouve en quantité prépondérante, il est également décomposé, et en même temps que l'eau. En général, il n'existe aucune combinaison chimique dont la force de combinaison résiste à la force décomposante du courant électrique, quand les circonstances sont d'ailleurs favorables à son action.

Supposons, maintenant, que le conducteur positif P soit formé d'un métal plus facile à oxyder que l'or ou le platine, par exemple, d'argent, de cuivre, d'étain, de plomb ou de fer. Dans ce cas, il ne se dégagera point d'oxygène sous l'influence du courant ; car ce gaz se comblera avec le métal du conducteur positif, pour donner naissance à un oxyde qui couvrira la surface du métal, ou qui se combinera avec l'acide libre accumulé autour du conducteur positif, si le liquide contient aussi un sel en dissolution. Pour peu que l'action continue pendant quelque temps, on verra bientôt le métal de l'oxyde ainsi dissous se déposer sur le conducteur négatif, à moins qu'avant d'y parvenir il n'ait été séparé du liquide et précipité par l'alcali qui s'accumule autour de ce conducteur.

En partant de ces phénomènes, on dit que le pôle négatif réduit, tandis que le pôle positif oxyde, c'est-à-dire, détermine la combinaison avec l'oxygène ; cette action en sens contraire est tout à fait semblable à celle dont nous avons trouvé des traces aux deux extrémités du spectre solaire, et qui consiste en ce que l'une, violette, réduit, tandis que l'autre, rouge, produit l'oxydation.

L'oxygène se rend toujours, et sans aucune exception, au pôle positif, tandis que le potassium se dirige constamment au pôle négatif. D'autres corps élémentaires ne sont pas liés aussi stricte-

ment à un pôle déterminé; dès qu'ils se trouvent en combinaison avec un élément doué d'une plus grande tendance vers le pôle positif, ils se rendent au pôle négatif, quoique dans d'autres cas, et en combinaison avec des corps moins positifs, ils aillent eux-mêmes au pôle positif, et *vice versâ*. Le côté auquel ils se rendent dépend donc entièrement du corps élémentaire avec lequel ils sont combinés. Ainsi, lorsqu'on sépare, par exemple, le nitrogène de sa combinaison avec l'oxygène, qui constitue l'acide nitrique, le nitrogène se rend au pôle négatif, tandis que l'oxygène chemine vers le pôle positif; mais quand le nitrogène est séparé de sa combinaison avec l'hydrogène qui forme l'ammoniaque, il se dirige vers le côté positif, et l'hydrogène passe au côté négatif. De même, le soufre, séparé de sa combinaison avec l'oxygène, dans laquelle il se trouve à l'état d'acide sulfurique concentré, se rend au côté négatif; mais il va occuper le côté positif, lorsqu'il est séparé d'une dissolution concentrée de sulfate potassique.

Il est bien remarquable que des corps composés, d'origine organique, qui, dans un grand nombre d'atomes, contiennent trois ou quatre corps simples combinés ensemble, résistent mieux, sous forme de dissolutions aqueuses, à l'action décomposante du courant électrique, que ne le font les combinaisons inorganiques; dans ce cas, l'eau seule est décomposée. Cependant, cette résistance des composés organiques à la décomposition peut provenir de ce qu'ils n'ont pas été exposés au courant électrique dans des circonstances aussi favorables que celles dans lesquelles s'est trouvé un corps plus facile à décomposer, tel que l'eau, ou de ce que le courant électrique n'était pas assez intense.

On assure aussi que des corps composés de nature inorganique se décomposent d'autant plus difficilement, sous l'influence du courant électrique, que l'ordre auquel ils appartiennent est plus élevé. Mais cette donnée n'a pas encore été suffisamment examinée pour qu'on puisse l'admettre comme parfaitement démontrée.

Ainsi que nous venons de le dire, les corps dont la combinaison est détruite par le courant électrique, apparaissent à des points séparés, et on ne peut en découvrir la moindre trace dans les portions du liquide qui se trouvent entre ces points, quand même ils sont entièrement insolubles dans le liquide. Ce fait excita, dès les premiers moments de sa découverte, beau-

coup de surprise, et donna lieu à différents essais destinés à en trouver l'explication. On a cru, par exemple, que l'électricité positive s'unissait à l'oxygène, et le conduisait, sous la forme de cette combinaison, à travers le liquide, par le moyen d'un transport semblable à celui de l'électricité elle-même; dans ce cas, l'hydrogène devait devenir libre, au point où l'oxygène était séparé de l'électricité négative, et l'oxygène, au point où l'électricité à laquelle il était uni, était saturée par l'électricité opposée. On a admis la même chose pour l'hydrogène, ou, en général, pour le corps élémentaire, combiné avec l'oxygène, relativement à l'électricité positive. Mais ces transports mystérieux de la matière à travers la matière, sont contraires à nos conceptions ordinaires, et ne peuvent, pour cette raison, être une explication juste. La théorie atomique rend compte de ce phénomène d'une manière beaucoup plus simple et plus probable. Supposons que, dans la figure 9 ci-dessous, les globules de la série

Fig. 9.

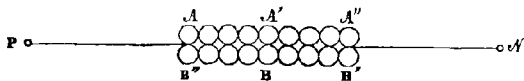
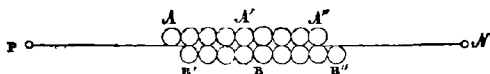


Fig. 10.



A, A', A'' soient des atomes d'oxygène, et les globules de la série B, B', B'' des atomes d'un corps combiné avec l'oxygène, d'hydrogène, par exemple, ou d'un métal, et que P représente le conducteur de  $+$  E, et N le conducteur de  $-$  E des pôles d'une pile électrique; enfin, que les atomes A se trouvent en combinaison avec les atomes B, placés en face. Dès que le courant est établi, les atomes A tendent à se mouvoir dans la direction de P, et les atomes B dans celle de N, et les derniers atomes A et B'' sont alors les premiers mis en liberté, ainsi qu'on le voit dans la fig. 10; et comme les atomes correspondants auxquels ils pourraient s'unir leur manquent, ils se séparent à l'état libre. Mais ces atomes B' et A, devenus libres, n'avaient pas été combinés ensemble et n'ont pas cheminé à l'état libre à travers le liquide, car l'atome



duquel ils ont été séparés, s'est uni à celui qui lui est arrivé le premier, de sorte que l'état neutre n'a dû éprouver aucune altération dans toute la distance qui sépare les extrémités N et P, comme en effet le démontre l'expérience.

Admettons maintenant que les atomes depuis A jusqu'à A' appartiennent à un acide, et les atomes situés de A' à A'' à un autre acide, tandis que les atomes depuis B jusqu'à B' sont ceux d'une base, par exemple, d'un alcali ou d'un oxyde, et les atomes de B' à B'' ceux d'une autre base. Dans ce cas, d'après la position même des atomes, l'acide qui le premier devient libre au point P n'avait pas été en combinaison avec la base qui la première est mise en liberté au point N, et des échanges d'acide et de base ont eu lieu pendant la progression des atomes, ainsi que l'expérience l'a réellement constaté.

Tout ce qui vient d'être dit d'un corps liquide composé, placé entre les pôles d'une pile et traversé par le courant électrique, s'applique parfaitement bien aussi au conducteur humide entre les métaux différents de la pile, et l'effet continue aussi longtemps que dure le courant entre les pôles; mais il s'arrête dès que la communication est interrompue et que la polarité de la pile rentre à l'état de repos.

Lorsque le conducteur humide contient en solution un sel à base alcaline, l'acide s'accumule au côté zinc, et l'alcali au côté cuivre; on a alors une pile à deux métaux et à deux liquides, mais montée dans un ordre inverse tel, que l'électricité produite par le contact avec les liquides annule la plus grande partie de celle qui résulte du contact des métaux. Cependant cet effet se trouve corrigé en ce que l'oxyde zincique, formé aux dépens de l'eau, est dissous et saturé par l'acide; il n'y a donc que l'électricité excitée par le contact du cuivre avec la partie alcaline du liquide, qui agisse en sens contraire de l'électricité due au contact des métaux. L'intensité de la pile diminue alors d'autant plus, que la quantité d'alcali accumulée du côté du cuivre augmente. Il arrive aussi ordinairement qu'il se forme plus d'oxyde zincique que l'acide n'en peut dissoudre; dans ce cas, le zinc se recouvre d'une croûte d'oxyde zincique qui conduit mal l'électricité et finit par arrêter l'action de la pile.

Les naturalistes qui n'admettent qu'une seule espèce d'électricité, expliquent les effets chimiques de la pile par l'attraction que

cette électricité a pour tels éléments, et la répulsion qu'elle a pour les éléments d'une autre espèce. Mais cette explication n'est pas suffisante. Nous avons vu que plusieurs éléments se rendent tantôt à un pôle, tantôt à l'autre, suivant la nature des corps avec lesquels ils étaient combinés. Or, on ne voit pas pourquoi cette électricité unique repousserait un corps qu'elle attire dans d'autres cas, et cela seulement parce qu'un autre corps plus fortement attiré se trouve en présence.

Les mêmes physiiciens admettent que le passage du courant hydro-électrique à travers un corps composé liquide, ne peut avoir lieu qu'en vertu de la progression des parties constituantes de ce dernier. Cette idée paraît avoir quelque probabilité; car les cas dans lesquels ce courant traverse un corps liquide composé, sans séparer peu à peu ses parties constituantes, sont des exceptions bien rares; cependant, ces exceptions existent, et elles prouvent que, quoique la séparation des éléments d'un composé soit presque toujours un effet produit par le passage du courant électrique, elle n'en est pas la condition. De plus, on sait que le courant de l'électricité produite par le frottement traverse facilement un liquide semblable sans aucun indice de décomposition; cependant l'électricité est la même dans les deux cas, quoique, à la vérité, elle n'ait qu'une durée extrêmement courte et insuffisante pour vaincre l'inertie de la matière. Néanmoins, si l'hypothèse citée était exacte, ces corps liquides se comporteraient au moins comme des corps non conducteurs, par rapport au courant momentané de l'électricité produite par le frottement.

Ces naturalistes supposent aussi que, lorsque le même courant hydro-électrique passe de suite à travers différents corps composés liquides, et en opère la décomposition, le nombre relatif d'atomes séparés ou d'équivalents est le même pour tous, quelle que soit la différence qui existe entre les éléments dont ils sont composés. D'après cette hypothèse, le même courant électrique qui suffit pour séparer un atome d'argent d'un atome d'oxygène, séparerait aussi un atome de potassium d'un atome d'oxygène, pendant que la première combinaison est une des plus faibles, et la dernière une des plus stables que nous connaissions.

Comme preuve, *Faraday* rappelle que le même courant hydro-électrique ayant été conduit d'abord à travers de l'eau, puis à travers du chlorure plombique fondu, a produit la décomposition

de ces deux corps en séparant au côté négatif des poids atomiques égaux de plomb et d'hydrogène. Mais la force de combinaison entre le plomb et le chlore, et entre l'oxygène et l'hydrogène, ne diffère pas beaucoup d'intensité; de plus, les expériences ont été faites avec des portions de matière trop petites pour qu'on puisse tirer des quantités obtenues un résultat généralement applicable à toutes les combinaisons, quelle que soit la force d'affinité sur laquelle elles reposent. Il est donc bien certainement prématuré d'admettre ce résultat, ne serait-ce que sous forme d'hypothèse, comme une loi naturelle générale; néanmoins, on a déjà commencé à le faire, et on l'a appelé la loi des *actions électrolytiques fixes*. Il est évident que cette loi repose sur la donnée admise qu'un corps liquide ne peut conduire le courant électrique qu'au moyen de la séparation des éléments; mais nous avons déjà vu que ce fait ne pouvait être regardé comme une nécessité absolue, et dès que des corps fondus donnent passage, en raison de leur pouvoir conducteur et du degré inégal d'affinité qui retient leurs parties constituantes, à une portion plus ou moins considérable du courant électrique, sans que cette portion produise une décomposition, il n'y a plus lieu d'établir une comparaison entre la quantité séparée de différents corps et l'intensité du courant. De plus, la loi des actions électrolytiques fixes exige qu'on adopte une foule de données très-peu probables, comme, par exemple, que le courant électrique ne peut décomposer que des combinaisons du premier ordre; et, lorsque l'expérience fait voir que d'autres combinaisons sont aussi décomposées, on l'explique par un effet secondaire dû à la tendance de combinaison que manifesterait l'hydrogène au côté négatif et l'oxygène au côté positif, où ces éléments entreraient dans de nouvelles combinaisons à mesure qu'ils se dégageraient de l'eau décomposée; mais ces raisonnements ne demandent, pour être réfutés, qu'un petit effort de logique.

J'ai dit plus haut que le courant électrique provenant de corps non conducteurs chargés passait à travers les liquides sans les décomposer, et que nous considérons d'une part l'instantanéité du courant, d'une autre part l'inertie de la matière, comme les causes de la non-décomposition. — *Wollaston* introduisit des fils de platine extrêmement fins dans des tubes thermométriques, et les disposa de telle manière que par un bout ils étaient fixés par voie de fusion dans le canal du tube, tandis que par l'autre bout ils sor-

taient de l'extrémité ouverte du tube. Le bout fermé à la lampe fut ensuite usé avec la lime, jusqu'à ce que le métal mis à découvert y apparût comme un point à peine visible à la surface unie du verre. Deux fils ainsi préparés furent introduits par les bouts limés, et à quelque distance l'un de l'autre, dans l'eau, et le bout libre de l'un d'eux fut mis en rapport avec le conducteur d'une bonne machine pneumatique, tandis que le bout de l'autre communiquait avec le sol, ou, ce qui revient au même, avec le frottoir. Tout ayant été ainsi disposé, le mouvement de la machine fit apparaître un point lumineux à chaque fil plongeant dans l'eau, et tous les deux produisirent un dégagement de bulles gazeuses. L'examen du gaz recueilli fit voir qu'il contenait un mélange des deux parties constituantes de l'eau, quel que fût d'ailleurs le fil d'où le gaz provenait. Cette expérience réussit facilement; mais nous ne possédons pas encore une explication satisfaisante relativement au mode de décomposition de l'eau.

Lorsque, au contraire, on expose un morceau de papier bleu de tournesol humide et non isolé à l'électricité qui s'écoule de la pointe d'un fil métallique (en tenant le morceau de papier à un pouce environ de distance du fil), la place qui se trouve en face de la pointe devient rouge sous l'influence de l'électricité positive, et d'un bleu plus intense sous celle de l'électricité négative. Pour s'expliquer ce phénomène, il suffit de faire observer que le tournesol est une couleur végétale bleue, mêlée avec un ou plusieurs sels employés à sa préparation; que cette couleur est rougie par les acides, et redevient, quand la couleur rouge a été peu prononcée, d'un bleu plus intense par l'effet des alcalis. Or, dans ce cas, le sel qui se trouve dissous dans l'eau du papier humecté est décomposé par le courant électrique: l'acide s'assemble au point où l'électricité positive se manifeste, et l'alcali à celui où l'électricité négative agit; c'est ce qui fait voir qu'un courant produit de cette manière opère aussi la décomposition, pourvu que l'espace de temps soit suffisant pour la séparation de la matière.

*Hypothèses sur la cause de ces phénomènes.* Je vais maintenant indiquer ce que l'on regarde comme la cause de ces phénomènes; cependant, j'avertis d'avance qu'il est bien possible que nous ne soyons pas dans le vrai. Néanmoins, les hypothèses que nous allons communiquer répondent, dans les limites de l'expérience actuelle, à tous les faits connus, et beaucoup de ces derniers doivent

leur naissance à des prévisions fondées sur la spéculation théorique. Si donc notre manière de voir n'était pas la vraie, elle pourrait cependant nous servir provisoirement, et nous guider comme si nous avions trouvé la cause réelle des phénomènes.

En cherchant de nous faire une idée de la cause de l'électricité excitée par le contact, l'expérience nous rappelle d'abord que des corps polaires ne rendent pas seulement polaires des corps indifférents, mais augmentent aussi la polarité dans d'autres. Nous sommes ainsi conduits à admettre l'existence d'une polarité inhérente à la matière, et peu sensible dans les cas ordinaires. Ainsi que nous l'avons dit précédemment, la polarité de la masse d'un corps ne résulte que de la polarité propre aux plus petites particules, c'est-à-dire, de la polarité des atomes qui constituent le corps. Nous arrivons donc à la conclusion que les atomes, tant simples que composés, peuvent être polaires, et que, par le contact de deux corps, cette polarité est augmentée, soit parce qu'ils prennent de l'électricité contraire les uns aux autres, par les surfaces en contact, soit parce que les électricités opposées se neutralisent, ce qui revient au même, quoique cette dernière manière de voir réponde probablement mieux à l'effet réellement produit. Au moment de la séparation, l'excès devient libre.

On a objecté, contre l'idée de la polarité des atomes, que les atomes des corps simples étant supposés sphériques, et une sphère n'offrant aucune direction qui pourrait, de préférence, devenir la direction de polarisation, il s'ensuivrait que les atomes élémentaires, et par conséquent aussi les atomes composés, ne pourraient être supposés polaires. Cependant, cette objection n'est pas admissible; on pourrait dire, avec tout autant de raison, que les atomes ne peuvent guère être sphériques, par cela même qu'ils paraissent être polaires; mais l'une de ces propositions n'est pas une conséquence de l'autre; la polarité n'est liée à aucune forme déterminée, à aucune direction relative à la forme, de sorte que l'idée d'une sphère électro-polaire n'implique ni une impossibilité, ni une contradiction.

En considérant l'influence qu'exerce la chaleur sur l'accroissement des phénomènes de polarité électrique, on conçoit que la polarité de la matière, c'est-à-dire, des atomes, ne leur appartient pas originairement, et qu'arrivés au 0 absolu, c'est-à-dire, à l'absence de toute chaleur, les atomes sont dépourvus de toute pro-

priété polaire; mais la chaleur développe la polarité, qui s'accroît à mesure que la température s'élève; c'est ce qui est du moins vrai pour les degrés de l'échelle des températures que nous connaissons par expérience.

Cependant, la polarité des atomes est accompagnée d'une constance qui ne se présente pas ordinairement, quand des masses deviennent polaires par l'électricité libre excitée; c'est que, dans les atomes, l'une ou l'autre des deux électricités est prédominante, suivant leur nature. Cette donnée peut être constatée par une expérience très-simple. En faisant passer la vapeur du potassium enflammé, vapeur formée de potasse, oxyde fortement électropositif, entre les boutons de deux conducteurs, dont l'un reçoit l'électricité du plateau, l'autre du frottoir d'une machine électrique, on remarque que cette vapeur ne s'élève pas entre les boutons, mais qu'elle est attirée par le bouton chargé d'électricité négative, et s'y dépose. Lorsqu'au contraire le corps en combustion est du phosphore, on voit que la vapeur formée d'acide phosphorique, corps fortement électro-négatif, est attirée par le bouton chargé d'électricité positive, où elle se dépose. Il est donc évident que les plus petites particules de potasse et d'acide phosphorique contiennent, les premières de l'électricité positive prédominante, et les dernières de l'électricité négative, également prédominante.

La prédominance dans les corps d'une des électricités ne peut être contestée; mais on a cherché à l'expliquer, sans avoir recours à la polarité. On a donc admis que les atomes ne contiennent qu'une seule espèce d'électricité, et qu'ils sont entourés d'une atmosphère d'électricité correspondante, laquelle est la cause de l'électricité prédominante manifestée par les corps; mais comme l'atmosphère électrique d'un corps n'est autre chose que l'action exercée à distance par la même électricité dont le corps est doué, et qui cherche à se mettre en équilibre, cette hypothèse est en contradiction avec la possibilité. Dès qu'on admet, au contraire, que les corps ne possèdent qu'une même espèce d'électricité et qu'ils sont entourés d'une atmosphère de cette même électricité, on ne saurait concevoir, d'après nos idées ordinaires, qu'une des électricités puisse exister librement, sans que l'autre soit également à l'état libre, et sans qu'il existe aucun lien matériel avec une quantité libre d'électricité opposée.

Quoique, en adoptant l'idée d'atomes polaires, il ne soit pas facile d'expliquer d'une manière satisfaisante la prédominance d'une électricité, cette prédominance ne se trouve pas cependant en contradiction avec les faits connus, comme cela arrive dans l'hypothèse précédente. Pour les corps doués de polarité magnétique, il arrive très-souvent que l'un des pôles a plus d'intensité que l'autre, phénomène qui peut être produit par des moyens artificiels. Or cela ne provient pas alors de ce que  $+M$  et  $-M$  séparés ne sont pas en quantités égales, mais de ce que l'un des fluides est concentré à l'extrémité polaire, tandis que l'autre est répandu sur une plus grande masse de matière, soit dans la direction de polarisation, soit à la surface. Comme la tendance de combinaison réciproque des atomes est, ainsi que nous le verrons plus loin, en raison directe de leur polarisation, et que les corps qui cherchent de préférence à se combiner entre eux sont ceux dans lesquels les électricités contraires prédominent, et comme, ainsi que nous l'avons déjà vu, leur combinaison est détruite aussitôt que l'électricité prédominante se trouve rétablie, leur tendance de combinaison doit dépendre de leur état électrique, et en provenir probablement tout à fait. Mais si les atomes n'avaient qu'un seul axe de polarisation, ils ne pourraient se combiner que dans le rapport d'un atome d'un élément avec un atome de l'autre; et, dans ce cas, leurs pôles électriques opposés deviendraient leurs points de combinaison. Or, il n'en est pas ainsi. Nous avons déjà vu qu'un corps élémentaire peut se combiner avec un, deux, trois et plus d'atomes d'un autre corps; il suit de là que les atomes possèdent, dès le principe, plusieurs axes de polarisation, ou qu'ils les acquièrent sous l'influence de certaines circonstances; il se forme donc alors plusieurs pôles, dont chacun correspond à un pôle opposé des atomes multiples combinés avec lui. Il arrive ordinairement que les corps élémentaires dans lesquels l'électricité positive est prédominante, se combinent de préférence avec plusieurs atomes de corps dans lesquels l'électricité négative prédomine; l'oxygène se distingue en ce qu'il occupe parmi ceux-ci le premier rang. Il paraît suivre de là, que l'électricité positive a plus de tendance à se partager en plusieurs points polaires que l'électricité négative. On ne sait pas positivement si, dans ce cas, plusieurs axes de polarisation se coupent et forment plusieurs pôles négatifs libres, ou s'ils coïncident en

un seul point, c'est-à-dire, s'ils forment un pôle commun ; tout ce que nous savons par l'expérience, c'est qu'un corps électro-positif, qui se combine avec 1 atome d'un corps électro-négatif, peut encore être fortement électro-positif ; qu'avec 2 atomes il l'est peu, ou il devient tout à fait indifférent, et qu'avec un plus grand nombre d'atomes il devient de plus en plus électro-négatif, ce qui prouve que l'intensité du pôle négatif s'accroît considérablement, et l'opinion que la polarité est accumulée dans un seul point, se trouve ainsi justifiée.

D'après ce qui précède, nous pouvons admettre ce qui suit :

Les atomes simples et composés sont électro-polaires ; dans la plupart d'entre eux, un des pôles est doué d'une force prépondérante, dont l'intensité varie suivant la nature des corps. Ceux dans lesquels le pôle  $+$  est prépondérant, sont appelés *corps électro-positifs* ; ceux dans lesquels le pôle  $-$  prédomine, *corps électro-négatifs*. Les premiers se dirigent avec le courant électrique du côté positif au côté négatif, et les derniers du côté négatif au côté positif.

De plus, nous admettons que, dans l'acte de la réunion d'un atome avec plusieurs atomes doués d'une électricité prédominante opposée, la polarité de ces derniers fait naître dans l'atome avec lequel ils se combinent, un nombre d'axes polaires égal aux leurs, soit que ces axes se coupent, soit que du côté libre ils coïncident en un seul point polaire.

Plus la polarité d'un corps est grande, plus aussi prédomine, dans le même rapport, l'une des forces polaires, et plus est grande sa tendance à se combiner avec d'autres corps, surtout avec ceux dans lesquels la polarité opposée est prédominante. Le corps le plus électro-positif, le potassium, se combine avec le corps le plus électro-négatif, l'oxygène, avec une force plus grande que celle qui maintient toute autre combinaison, et cette force d'union ne peut être vaincue directement que par la force d'un courant électrique. Mais on peut la vaincre par des moyens indirects et l'action simultanée de plusieurs agents ; le potassium et l'oxygène peuvent être séparés autrement que par le courant électrique, comme je le montrerai en faisant l'histoire du potassium.

Il suit de là assez clairement, que la tendance de réunion est le résultat des rapports électriques dans lesquels se trouvent les atomes ; que ces atomes s'attirent par les pôles prédominants op-



posés, et que, arrivés à un état de mobilité suffisante, ils se juxtaposent et se retiennent avec une force de même nature que celle qui fait adhérer deux aimants par leurs pôles opposés; les phénomènes magnéto-électriques nous fournissent des preuves étonnantes de l'intensité de cette force.

Néanmoins, il n'est pas nécessaire que les corps qui se combinent entre eux aient des pôles opposés prédominants. Nous avons vu que le corps doué de la plus grande polarité pouvait, par le seul contact, faire naître la polarité opposée dans le corps moins polaire. Ainsi, le zinc et le cuivre sont comptés tous deux au nombre des corps électro-positifs; mais le zinc étant beaucoup plus électro-positif que le cuivre, développe, par le contact, une polarité négative dans ce dernier; et quand ces deux métaux sont mêlés à l'état de fusion, ils se combinent avec un fort dégagement de chaleur, en produisant ainsi l'alliage jaune connu sous le nom de laiton.

La polarité des atomes composés repose, ainsi que nous l'avons vu, sur celle des éléments. Ceux-ci sont-ils électro-positifs, la combinaison le sera aussi; sont-ils négatifs, le composé le sera également. Un atome fortement électro-positif donne, avec un atome fortement électro-négatif, une combinaison électro-positive, et celle-ci devient de plus en plus électro-négative, par l'addition de plusieurs atomes électro-négatifs. Un atome faiblement électro-positif donne, en s'unissant à un atome fortement électro-négatif, une combinaison électro-négative, et réciproquement.

Il a été montré plus haut que, quand les électricités se mettent en équilibre par le moyen de conducteurs d'une capacité trop petite, il se dégage de la lumière et de la chaleur jusqu'à la production des plus hautes températures. La même chose arrive pour la combinaison chimique. La lumière d'une lampe allumée, la chaleur des charbons en combustion sont le résultat de combinaisons chimiques que les éléments de la matière combustible forment avec l'oxygène de l'air. Pendant longtemps on avait essayé d'expliquer ces phénomènes par les différences de chaleur spécifique et de chaleur latente devenue libre; mais à mesure qu'on a mieux connu les quantités de chaleur susceptibles d'être ainsi mises en liberté, on s'est convaincu que la chaleur développée pendant la combinaison chimique était beaucoup plus forte, et ne pouvait, par conséquent, dériver de la source indiquée. De-

puis que nous avons vu quel rôle puissant joue l'électricité dans la combinaison chimique, nous pouvons admettre comme probable que le développement de chaleur qui l'accompagne, a la même origine que celle dégagée pendant le passage d'un courant électrique à travers un conducteur insuffisant, et qu'elle repose sur la production de O E, résultat de la réunion de +E et de -E. L'électricité dont il s'agit ne saurait être celle des pôles opposés et réunis, parce qu'alors la cause de la combinaison persistante serait supprimée. Nous ignorons si cette électricité pourrait être celle des pôles libres; dans ce cas, l'électricité des pôles réunis se comporterait comme les électricités des armures métalliques d'un gâteau de résine polaire. Une pareille supposition n'est pas contraire à l'expérience, en tant que les pôles libres des armatures se déchargent avec une commotion électrique capable de produire de la lumière et de la chaleur. La température effectuée par la combinaison chimique correspond au degré de tendance de combinaison des corps qui s'unissent, c'est-à-dire, au degré de leur opposition polaire; lorsqu'un corps est éliminé d'une combinaison par un autre corps d'une polarité électrique de même nom, mais plus forte, il se manifeste à la vérité une élévation de température, mais elle ne répond pas à celle que ce dernier corps aurait développée dans le cas où il se serait combiné avec un corps libre et doué de polarité opposée. Cette température est seulement proportionnelle à l'excès de polarisation que le corps qui se substitue possède relativement à celui qui est déplacé; ce dernier s'obtient alors dans l'état électrique qui lui est propre, et qu'il possédait avant sa combinaison.

Toutefois il est une circonstance qui rend douteuse la justesse de cette explication concernant l'origine de la chaleur et de la lumière. Certains composés, dont les éléments sont très-faiblement retenus à l'état de combinaison, tels que le peroxyde hydrogène, l'oxyde chloreux, les combinaisons du nitrogène avec les corps appelés halogènes et avec quelques métaux, se séparent instantanément avec un dégagement de lumière aussi vif que celui qui accompagne les combinaisons chimiques. Ici, nous ne saurions guère expliquer ce phénomène de lumière par la cause qui vient d'être indiquée; cependant, il est à croire que, dans les deux cas, la cause est la même, quoique nous soyons bien loin de pouvoir nous en rendre compte d'une manière plausible.

L'opinion d'après laquelle la force de combinaison repose sur cet état de polarité des atomes que nous venons de décrire, a été rejetée par plusieurs naturalistes comme dépourvue de probabilité. Ils admettent bien les rapports électriques qui existent incontestablement entre les corps, mais ils n'en considèrent pas moins la force de combinaison comme une force particulière propre à la matière. D'après eux, les électricités opposées se déchargent pendant la réunion, en développant de la lumière et de la chaleur, et les atomes sont ensuite retenus ensemble par la force de combinaison. Cette explication paraît bien simple et elle est facile à comprendre; mais elle ne dit pas pourquoi le courant électrique sépare les corps ainsi réunis et détruit leur force de combinaison. Si cette dernière était une force particulière, indépendante de l'état électrique, on ne pourrait concevoir pourquoi elle serait détruite par le courant électrique, et pourquoi les corps reprendraient alors leurs tendances électriques primitives; on le concevrait d'autant moins que ces tendances sont opposées et exercent une attraction dans le même sens que la force de combinaison.

Du reste, nous avons vu plusieurs faits propres à répandre un grand jour sur la question de l'état électro-polaire des corps et de la force de combinaison basée sur cet état. Lorsque, dans une pile électrique, on retourne un couple d'électromoteurs, de manière que le zinc occupe le côté négatif du conducteur humide, et l'argent le côté positif du conducteur le plus proche, on remarque que l'état de polarisation naturelle de ces métaux est vaincu par l'état inverse prédominant dans la pile: l'argent devient positif et le zinc négatif. Dans cet état, l'argent jouit d'une tendance de combinaison plus forte; il s'oxyde, et son oxyde se combine avec l'acide devenu libre, tandis que la tendance de combinaison du zinc est anéantie. Lorsque, quelques heures après, on les retire de la pile (dont les pôles ont pu pendant ce temps se décharger), et qu'on fait des expériences pour connaître l'électricité développée par le contact mutuel des métaux, on trouve que l'argent devient électro-positif et le zinc négatif, et, même en dehors de la pile, l'argent montre une plus forte tendance de combinaison pour d'autres corps, tandis que la tendance du zinc est plus faible qu'à l'ordinaire. Cependant, cet état n'est pas de longue durée, et disparaît entièrement dans l'espace de quelques heures.

Mais le corps, sous ce rapport, le plus remarquable de tous, c'est le fer, qui, dans son état ordinaire, est un métal fortement électro-positif, doué d'une grande tendance de combinaison pour l'oxygène, et capable de décomposer l'eau sous l'action des acides, avec lesquels il se combine alors sous forme de fer oxydé. Il est susceptible de perdre sa polarité électro-positive ou peut-être même d'en acquérir l'inverse, non-seulement dans la pile électrique, mais encore par le contact avec certains autres corps, ainsi que je le dirai à l'occasion de l'histoire du fer. De plus, il se maintient plus longtemps que les métaux que nous venons de citer dans cet état de polarité changée, parce que sa tendance à se combiner avec les corps électro-négatifs a entièrement disparu; employé comme conducteur positif dans la décomposition d'un liquide (à la place de P dans l'expérience décrite page 94, fig. 8), il dégage, comme l'or et le platine, du gaz oxygène sans s'oxyder, prend, dans des expériences sur l'électricité excitée par le contact, le fluide — E avec des métaux, avec lesquels il devient positif dans son état ordinaire, et peut être conservé, sans éprouver d'altération, dans de l'acide nitrique d'un certain degré de concentration, qui le dissoudrait avec violence s'il se trouvait à l'état ordinaire. C'est toujours la même matière, le fer, sur lequel on opère; mais les propriétés chimiques de cette matière ont été entièrement changées avec son état électro-polaire.

Tout ce qui vient d'être exposé sur la cause probable des phénomènes électro-chimiques, fait la base de la doctrine des phénomènes chimiques en général, et cette doctrine a reçu le nom de *théorie électro-chimique*. J'aurai par la suite l'occasion d'en indiquer les particularités, et après la chimie inorganique, j'y reviendrai encore, à propos de la doctrine spéciale des proportions fixes.

Avant de quitter ce sujet, je dois encore ajouter quelques mots sur un phénomène important, quoique peu compris jusqu'à ce jour.

*De la force catalytique.* Certains corps exercent, par le simple contact, une telle influence sur d'autres corps, qu'il en résulte une action chimique: des combinaisons sont détruites ou de nouvelles combinaisons prennent naissance, et tout cela s'effectue sans que le corps qui produit tous ces changements soit altéré.

Le premier exemple connu, et en général le plus frappant d'un pareil corps, nous est offert dans le platine, soit à l'état d'éponge,

soit sous la forme que le platine prend lorsqu'il a été précipité de ses solutions par le zinc. Cependant, cette propriété catalytique du platine est partagée par plusieurs autres corps, peut-être par tous les corps, quoique souvent à un degré peu sensible, ou de manière que leur influence ne s'exerce que dans quelques cas déterminés. Le dégagement plus rapide de gaz du milieu des liquides, dont il a été question plus haut, appartient à cette classe de phénomènes. Comme preuve de l'action qu'exerce le platine, je rappellerai ici que, sous son influence, un mélange de gaz hydrogène et de gaz oxygène se transforme en eau avec dégagement de lumière et de chaleur; qu'il opère, dans d'autres mélanges gazeux, des combinaisons qui n'auraient pas lieu sans lui; qu'humecté avec de l'alcool, il porte celui-ci à se transformer rapidement, par voie d'oxydation, en acide acétique, ou même à entrer en combustion avec dégagement de lumière; qu'il décompose instantanément le peroxyde d'hydrogène en eau et en oxygène, etc., sans entrer lui-même dans une combinaison quelconque.

Par la suite, je traiterai de plusieurs cas remarquables où cette force occulte est exercée non-seulement par des corps qui restent sans éprouver de changement, mais aussi par d'autres qui sont eux-mêmes altérés ou détruits, quoique, dans ce dernier cas, il soit difficile de distinguer l'action de cette force occulte du résultat d'échanges ordinaires qui s'établissent entre les parties constituantes par la simple tendance de combinaison. De ce nombre sont les changements qu'éprouve le sucre, quand il se transforme, sous l'influence du ferment, en acide carbonique et en alcool; la conversion de l'alcool en éther et en eau par l'acide sulfurique, etc.

L'action de cette force est plus générale, et en même temps plus mystérieuse, dans les opérations de la chimie organique, surtout dans les corps vivants. La plupart du temps nous ne pouvons nous expliquer d'une manière plausible la multiplicité des produits qui se forment, à l'aide d'un même suc, au sein d'une plante vivante ou d'un animal, à moins d'admettre que les parties solides déterminent dans différents points des transformations différentes entre les parties constituantes du liquide conduit dans les différentes parties de l'être vivant.

Nous avons donné à la cause de ces phénomènes le nom *de force catalytique*, tiré de καταλύω, je détruis.

D'après les idées que nous venons d'exposer, les combinaisons chimiques dépendent des rapports électriques des éléments; et si ces idées sont fondées, il est évident que la force catalytique agit principalement sur la polarité des atomes, qui est augmentée, diminuée ou changée par elle. En d'autres termes, la force catalytique se manifeste par l'excitation de rapports électriques, qui jusqu'à présent ont échappé à nos recherches.

De tout ce qui précède il suit nécessairement que les dynamides renferment la cause de l'activité de la matière, qui, sans leur influence, serait inerte, et dans un état de repos inaltérable et éternel.

*Données historiques concernant le développement de nos connaissances sur l'électricité.* Dès les temps les plus reculés on savait que le succin acquiert, par le frottement, le pouvoir d'attirer des corps légers. Le succin fut désigné dans la langue grecque par le nom de ἤλεκτρον, d'où dérive celui d'électricité; *Thalès* en parle 600 ans avant notre ère, et *Théophraste* décrit, 300 années plus tard, un corps doué de la même propriété; c'était une pierre précieuse, appelée λυγκούριον, qu'on taillait et employait pour y graver des sceaux, et qui, d'après la couleur qu'elle doit avoir eue, paraît avoir été l'hyacinthe. Depuis ce temps jusqu'au commencement du 16<sup>e</sup> siècle, nos connaissances, dans cette branche de la physique, ne firent pas de progrès. Alors *W. Gilbert* désigna plusieurs corps ayant la même propriété. En 1708, *Wall* remarqua le premier l'étincelle électrique, et vers 1730, *Stephan Gray* trouva que cette propriété pouvait être transportée d'un corps à un autre. Peu de temps après, *Dufay* reconnut qu'il existe une différence entre l'électricité produite par le frottement de la résine et celle du verre frotté. Vers 1740, *Desagulier* distingua les corps conducteurs de l'électricité des corps non conducteurs, donna une idée des corps appelés *idio-électriques*, et communiqua ainsi quelques indications pour la construction des machines électriques. En 1745, *Kleist* découvrit la bouteille électrique et la commotion électrique. Quelques années plus tard, *Franklin* donna sa théorie de l'électricité, et fit voir, en 1749, que la foudre est un phénomène électrique, et qu'elle peut être détournée par des conducteurs convenablement disposés, qui préservent ainsi les bâtiments de tout dommage. En 1759, *Symmer* développa l'idée de deux électricités.

En 1790, *Galvani* remarqua les convulsions produites dans une grenouille récemment tuée et mise en contact avec deux métaux différents. Dans le courant de l'année 1799, *Volta* découvrit l'électricité par contact, et au commencement de l'année 1800, il fit un rapport sur la découverte de la pile électrique. En 1800, *Nicholson* et *Carlisle* firent voir que pendant la décomposition de l'eau par le courant électrique, le gaz oxygène et le gaz hydrogène sont séparés et apparaissent aux pôles opposés de la pile. En 1802, je fis voir, avec *Hisinger*, que cette décomposition s'opère d'après des lois déterminées, que les corps combustibles et les bases salifiables se rendent au côté négatif, et l'oxygène et les acides au côté positif. Nous décrivîmes la décomposition de l'ammoniaque et de plusieurs sels. En 1805, *Humphry Davy* publia un travail sur le même objet, mais beaucoup plus étendu, et renfermant des résultats étonnants; il en conclut que la force de combinaison n'était autre chose que l'effet de l'état électrique opposé des corps. Ce travail lui valut un prix de 50,000 francs de la part de l'Académie des sciences de France. En 1818, j'ai cherché à établir la théorie électro-chimique telle qu'elle vient d'être exposée dans ses parties essentielles, en tirant parti de l'état des connaissances alors acquises. En 1821, les phénomènes électro-magnétiques furent découverts par *Oersted*, et, peu de temps après, *Ampère* en donna une théorie mathématique généralement estimée. En 1825, *Seebeck* observa les phénomènes thermo-magnétiques. Dans la même année, *Ohm* publia une théorie mathématique de la pile hydro-électrique; par cette théorie, les effets de la pile furent ramenés aux prévisions du calcul avec le même degré d'exactitude avec lequel les phénomènes de la lumière ont été déterminés depuis longtemps. En 1830, *Arago* découvrit le magnétisme produit par la rotation, et *Faraday* en donna l'explication basée sur les phénomènes électro-magnétiques découverts par lui en 1832. *Thénard* observa en 1819 la propriété que possède le platine de décomposer le peroxyde d'hydrogène; en 1825, *Dobereiner* découvrit la propriété qu'a le platine d'enflammer un mélange de gaz hydrogène et de gaz oxygène. Ces découvertes formèrent la base de la doctrine de la force catalytique.

Après cette courte exposition des idées qui, dans cet ouvrage, nous serviront de fondement pour développer les spécialités de la science, nous allons nous occuper des propriétés générales, phy-

siques et chimiques, des corps simples et de leurs combinaisons mutuelles.

Mais ici nous apercevons tout de suite une différence bien marquée entre les combinaisons des corps simples qui constituent la matière inerte, et celles produites par la nature vivante. Les corps simples qui, étant communs aux deux classes, forment les combinaisons du monde organique, sont en très-petit nombre; mais en revanche ils forment entre eux des composés beaucoup plus nombreux, et qui ne se rencontrent que rarement ou jamais dans la nature morte. La cause de la différence dans le mode de combinaison ne repose pas sur des lois différentes, car ces lois sont les mêmes pour les deux espèces de composés; elle remonte aux circonstances très-différentes dans lesquelles les combinaisons de ces deux classes de corps ont lieu. La plupart du temps ces circonstances, qui président à la formation des produits organiques, nous restent cachées; mais lorsque nous réussissons quelquefois à les découvrir et à les reproduire, nous parvenons aussi à faire naître, par des moyens artificiels, des composés de la même espèce.

D'après cela, la science se partage en deux parties principales bien distinctes, savoir :

1° En celle qui traite des phénomènes chimiques appartenant à la nature inerte, et que nous appelons *la chimie inorganique*;

2° Et en celle qui traite des phénomènes chimiques de la nature vivante et des produits qui en résultent. Cette partie de la science a reçu le nom de *chimie organique*.





## CHIMIE INORGANIQUE.

---

J'ai dit précédemment que la science possède aujourd'hui 55 corps élémentaires ou simples; ce nombre, y compris le didyme, découvert depuis, s'élève à 56 (1). Nous les partageons, en raison de leurs propriétés électro-chimiques, en deux classes, savoir : en corps électro-positifs et en corps électro-négatifs.

En établissant cette division, il est bon d'ajouter que plusieurs corps simples, quoique doués de polarité électro-chimique, manifestent cette polarité à un si faible degré, qu'ils deviennent négatifs par rapport aux corps dont l'électricité positive est mieux déterminée, et positifs relativement à des corps dont les propriétés négatives sont plus prononcées, sans qu'on puisse décider dans quelle classe on doit les ranger. Par cette raison nous avons trouvé convenable, dans la classification des corps simples, de partir, non pas de leurs rapports électriques à l'état libre, mais des rapports électriques qu'ils montrent en combinaison avec le corps simple le plus électro-négatif, l'*oxygène*. Nous rangerons donc dans la classe des corps *électro-positifs* tous les corps simples qui forment avec l'oxygène une combinaison électro-positive bien prononcée, fussent-ils d'ailleurs avec plus d'oxygène produire des combinaisons électro-négatives; et de même nous compterons au nombre des corps *électro-négatifs*, les corps simples qui ne produisent aucune combinaison électro-positive avec l'oxygène, ou n'en donnent que des combinaisons qu'on pourrait regarder aussi bien comme négatives que positives. Il s'ensuit que notre division est principalement fondée sur les rapports électriques des combinaisons oxygénées. Ces rapports coïncident en général avec ceux des corps simples, mais non sans quelques exceptions. Ainsi, il est très-probable que l'hydrogène, s'il pouvait être obtenu sous une

(1) Ainsi que nous le verrons plus tard, le nombre des corps simples s'est encore accru tout récemment.

forme propre à la détermination de son électricité par contact, serait considéré comme appartenant à la classe des corps simples électro-positifs, tandis qu'en combinaison avec l'oxygène, à l'état d'eau, il occupe la limite entre les deux classes, de telle façon qu'on peut indifféremment le ranger dans l'une ou dans l'autre.

Nous allons maintenant nommer les corps simples dans l'ordre dans lequel ils se suivent, d'après le principe qui vient d'être exposé; nous commencerons par le corps le plus électro-négatif, l'oxygène, pour finir au potassium. Dans cette série, l'hydrogène forme la limite qui sépare les corps électro-négatifs des corps électro-positifs.

— E. Oxygène.

Soufre.

Sélénium.

Nitrogène.

Fluor.

Chlore.

Brome.

Iode.

Phosphore.

Arsenic.

Chrome.

Vanadium.

Molybdène.

Tungstène.

Bore.

Carbone.

Antimoine.

Tellure. †

Tantale.

Titane.

Silicium.

Hydrogène.

Or.

Osmium.

Iridium.

Platine.

Rhodium.

Palladium.

Mercure.

Argent.

Cuivre.

Bismuth.

Étain.

Plomb.

Cadmium.

Cobalt.

Nickel.

Fer.

Zinc.

Manganèse.

Urane.

Cérium.

Thorium.

Zirconium.

Aluminium.

Didyme.

Lanthane.

Yttrium.

Glucium.

Magnésium.

Calcium.

Strontium.

Barium.

Lithium.

Sodium.

+ E. Potassium.

Je ne dois cependant pas cacher que cet ordre est, sous plusieurs rapports, bien hypothétique, et que s'il y avait un mode d'examen rigoureux, peut-être un petit nombre seulement de ces corps conserveraient les places indiquées. Il est facile de reconnaître que certains corps, tels que le thorium et le zirconium, n'occupent pas leur vraie place dans la série. Cependant, lorsqu'on se demande quelle est cette place, il n'est guère possible de trouver une réponse. Nous les avons donc placés entre les corps qui forment les terres proprement dites.

Mais quand même nous serions parfaitement sûrs de l'ordre à établir dans cette série, cet ordre ne serait pas celui dans lequel la description des corps se prête le mieux à l'étude. Le principe qui doit nous guider dans l'ordre suivant lequel les corps seront traités dans un ouvrage pareil au nôtre, doit être tel qu'on ne soit pas obligé de citer souvent des objets encore inconnus au lecteur; ordinairement il est très-difficile, sinon impossible, de mettre cet ordre d'accord avec l'exposition systématique, laquelle, pour cette raison, doit être négligée dans les livres destinés à l'enseignement.

Les corps simples sont partagés; par rapport aux propriétés physiques dont ils jouissent à l'état libre, en deux classes : les *métalloïdes* et les *métaux*.

Quoique tout le monde sache ce que l'on entend par un *métal*, il n'est pas si aisé d'en donner une définition générale bien nette. Les propriétés que nous regarderons ici comme caractéristiques pour les métaux sont : un éclat particulier, appelé l'éclat métallique, accompagné de l'opacité et de la propriété de conduire l'électricité et la chaleur. Beaucoup d'entre eux sont ductiles, comme l'or, l'argent, le cuivre, le fer, l'étain; d'autres sont cassants et peuvent être réduits en poudre, comme le bismuth et l'antimoine.

Les *metalloïdes* sont, en général, dépourvus d'éclat métallique et ne conduisent que mal ou presque pas l'électricité et la chaleur. Plusieurs d'entre eux sont transparents, et quelques-uns peuvent, dans certaines circonstances, acquérir beaucoup d'éclat; mais alors ils sont opaques, comme, par exemple, le charbon et l'iode.

Cependant, les distinctions établies entre ces deux classes de corps sont imparfaites : plusieurs d'entre eux peuvent être rangés aussi bien dans l'une que dans l'autre. Les *metalloïdes* sont, sans exception, des corps électro-négatifs; les métaux, au contraire, sont presque tous électro-positifs; on n'en connaît qu'un petit nombre d'électro-négatifs. Ces derniers ont alors tant d'analogie avec les *metalloïdes*, qu'il serait certainement beaucoup plus exact de les ranger dans cette classe de corps, et je l'aurais probablement fait si, au lieu d'une nouvelle édition d'un ouvrage ancien, j'avais eu à composer un livre tout à fait nouveau.

Plusieurs auteurs ont rejeté cette classification en *metalloïdes* et métaux, en divisant les corps simples en groupes déterminés, plus petits, dans lesquels les corps, rangés ensemble, paraissent avoir certaines analogies, comme cela a lieu en histoire naturelle pour les différentes espèces d'un genre ou pour les différents genres d'une même famille naturelle. Une pareille classification offre beaucoup d'intérêt, quand les rapports entre les corps sont réels, ce qui est éminemment vrai pour certains groupes, comme, par exemple, pour le fluor, le chlore, le brome et l'iode; pour le soufre, le sélénium et le tellure; pour les métaux qui forment des bases alcalines, etc. Mais indépendamment de ces groupes naturels, il reste un grand nombre de corps simples qui ne sauraient être rangés ensemble, et dont chacun doit former une division particulière, correspondante à un groupe, si l'on ne veut les réunir dans des groupes non naturels; c'est ainsi qu'on a groupé ensemble l'oxygène, le nitrogène et l'hydrogène, par la seule raison qu'ils sont gazeux à l'état libre, quoiqu'il n'existe d'ailleurs aucune espèce d'analogie entre leurs propriétés chimiques. Une pareille classification des corps simples n'a donc pas, dans son ensemble, le mérite qu'elle peut présenter dans quelques-unes de ses parties.

Certains auteurs ont divisé les corps simples en *combustibles* et en *comburants*; mais ce n'est là qu'une désignation changée et

impropre de la classification des corps en électro-positifs et en électro-négatifs.

*Signes et formules chimiques.* Avant d'arriver à la description des corps simples, il me reste à dire quelques mots sur les signes ou symboles par lesquels nous les désignons. Ces signes nous permettront, quand il s'agira d'indiquer les parties constituantes des corps composés, d'exprimer d'une manière facile à saisir au premier coup d'œil, les éléments dont les corps composés sont formés et le nombre relatif d'atomes entrés en combinaison.

Nous choisissons pour ces signes les lettres initiales des noms latins des corps simples. Quand les noms de plusieurs corps ont la même initiale, on y ajoute la première lettre qui ne leur soit pas commune. Ainsi, C signifie carbone, Cl chlore, Cr chrome, Cu cuivre, Co cobalt. On n'ajoute aucune autre lettre aux initiales des métalloïdes, même quand leurs noms commencent par les mêmes lettres que ceux de quelques métaux. Le chlore, le brome et le silicium font cependant exception à cette règle, parce que leurs noms ont les mêmes initiales que le carbone, le bore et le soufre.

Le nombre des atomes est désigné par des chiffres. Un chiffre placé à gauche multiplie tous les atomes placés à sa droite jusqu'au premier +, ou jusqu'à la fin de la formule. Un petit chiffre, placé à la droite de la lettre et en haut, comme un exposant algébrique, multiplie seulement les poids atomiques placés à gauche. Ainsi,  $S^2O^3$  signifie un atome d'acide hyposulfurique, et  $2S^2O^3$  signifie deux atomes du même acide.

Dans tous les cas où 2 atomes du radical se combinent avec 1, 3 ou 5 atomes d'oxygène, comme, par exemple, ici le soufre, la formule gagnera beaucoup en clarté, en se servant d'un signe particulier pour les atomes doubles. Ce qu'il y aurait de plus naturel, ce serait de doubler les initiales, de telle manière qu'elles restassent liées en ne formant qu'un signe au lieu de deux.

Mais j'ai trouvé que l'on pouvait désigner ces formules avec plus de facilité et avec tout autant de clarté, en barrant l'initiale qui doit représenter deux atomes. La barre se place dans le tiers inférieur de la lettre : ainsi P signifie un atome,  $\bar{P}$  un double atome de phosphore; As un atome,  $\bar{As}$  un double atome d'arsenic.

Pour formuler les atomes composés du premier et du second

ordre, on s'exprime ainsi :  $\text{Cu O} + \text{SO}^3$  veut dire sulfate cuivrique, et  $\text{Fe O}^3 + 3\text{SO}^3$ , sulfate ferrique. Mais lorsqu'il s'agit d'exprimer la composition d'un sel double, c'est-à-dire, un atome composé du troisième ordre, la formule deviendrait de cette manière longue et obscure; et comme les atomes du second ordre ne sont ordinairement que des oxysels, il est facile d'indiquer le nombre des atomes d'oxygène par des points placés au-dessus des radicaux; on peut également indiquer le nombre des atomes du soufre par des virgules, si l'on croit qu'il résulte de l'avantage de cette dernière disposition. Ainsi, on désignera le sulfate cuivrique par  $\overset{\cdot}{\text{Cu}} \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ , le sulfate ferrique par  $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Fe}} \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ , l'alun par  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}} \overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}} \overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 24 \overset{\cdot}{\text{H}}$ . De la même manière  $\overset{\cdot}{\text{K}}$  peut désigner le sulfure potassique, et  $\overset{\cdot}{\text{K}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Mo}}$  le sulfo-molybdate potassique.

Pour mettre en harmonie toutes les parties de ce système de formules, on pourrait employer des symboles analogues pour tous les corps basigènes, et désigner le sélénium par — et le tellure par +, comme on le voit dans l'exemple suivant :

$\overset{\cdot}{\text{K}} \overset{\cdot\cdot}{\text{Mo}}$	Oxy-molybdate potassique.
$\overset{\cdot}{\text{K}} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Mo}}$	Sulfo-molybdate potassique.
$\overset{\cdot}{\text{K}} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Mo}}$	Séléni-molybdate potassique.
$\overset{+}{\text{K}} \overset{+++}{\text{Mo}}$	Telluri-molybdate potassique.

Ordinairement je commence les formules par l'élément électro-positif, et je les termine par l'élément électro-négatif.

Voici les symboles par lesquels on désigne chaque corps simple :

O	Oxygène.	Hg	Mercure.
H	Hydrogène.	Ag	Argent.
N	Nitrogène.	Cu	Cuivre.
S	Soufre.	Bi	Bismuth.
P	Phosphore.	Sn	Étain.
Cl	Chlore.	Pb	Plomb.
Br	Brome.	Cd	Cadmium.
I	Iode.	Zn	Zinc.
F	Fluor.	Co	Cobalt.
C	Carbone.	Ni	Nickel.
B	Bore.	Fe	Fer.
Si	Silicium.	Mn	Manganèse.

Se	Sélénium.	U	Urane.
Te	Tellure.	Ce	Cérium.
As	Arsenic.	D	Didyme.
Cr	Chrome.	Ln	Lanthane.
V	Vanadium.	Al	Aluminium.
Mo	Molybdène.	Zr	Zirconium.
W	Tungstène (wolfram).	Th	Thorium.
Sb	Antimoine (stibium).	Y	Yttrium.
Ta	Tantale.	G	Glucium.
Ti	Titane.	Mg	Magnésium.
Os	Osmium.	Ca	Calcium.
Au	Or.	Sr	Strontium.
Ir	Iridium.	Ba	Barium.
R	Rhodium.	Lt	Lithium.
Pt	Platine.	Na	Sodium (natrium).
Pd	Palladium.	K	Potassium (kalium).

Ces initiales sont tirées de la nomenclature latine, qui est commune aux naturalistes de tous les pays, et peut servir à tous, sans qu'il soit nécessaire de la changer suivant la langue. On ne saurait contester que la langue latine présente sous ce rapport un grand avantage, et la plupart des savants qui ont adopté ces formules en conviennent. Un auteur français (1) a eu assez d'amour-propre national, pour changer ces initiales contre celles de la langue française. Si les auteurs anglais, allemands et italiens imitaient cet exemple, ces formules perdraient beaucoup en clarté et précision, sans gagner aucun avantage. Mais l'esprit éclairé de la plupart des véritables naturalistes nous fait espérer qu'ils ne sacrifieront pas des avantages réels à une vanité puérile. « La science, comme l'a très-bien dit Humphry Davy (2), appartient au monde entier; elle n'est le patrimoine d'aucun pays ni d'aucune époque (3). »

(1) Beudant, *Essai d'un cours élémentaire et général des sciences physiques*. (Minéralogie.)

(2) Dans le discours qu'il prononça comme président de la Société royale de Londres, qui décerna la médaille de Copley à M. Arago, pour sa découverte de l'état magnétique du cuivre en rotation : « Science, like that nature to which it belongs, is neither limited by time nor space, it belongs to the world and is of no country and of no age. »

(3) Qu'il me soit permis de répondre à quelques objections qu'on a faites contre

*Métalloïdes.*

J'ai déjà dit que nous comprenons sous la dénomination de métalloïdes tous les corps simples qui n'appartiennent pas à la classe des métaux.

l'emploi de ces formules pour la désignation de la composition atomique des corps. On a dit qu'elles manquaient de clarté, induisaient en erreur, et n'offraient aucun avantage. Certes, elles ne sont obscures que tant qu'on n'est pas familier avec leur signification; et une fois qu'on sait les interpréter, il n'y a rien de plus facile que de les comprendre. Dans aucun cas elles ne peuvent induire en erreur, puisqu'elles sont la simple expression de la composition d'un corps, suivant l'idée de celui qui a fait la formule. Si cette idée manque de justesse, elle induira en erreur, de quelque manière qu'on l'exprime; la formule n'y contribue en rien. On a dit aussi que ces formules produisaient un effet désagréable sur le mathématicien, parce que le nombre connu dans l'algèbre sous le nom d'*exposant*, et qui est placé en haut et sur la droite de la lettre, a une valeur plus grande que dans ces formules, et qu'il fallait avant tout reconnaître les droits des mathématiciens; une semblable objection ne mérite pas d'être réfutée. La lettre P a la valeur d'un R dans les langues grecque et russe; et, en lisant un livre, il n'est pas plus probable qu'on se trompe sur la signification de cette lettre, que l'on ne se trompe dans un ouvrage chimique en prenant un signe chimique pour une formule d'algèbre. Ce qui établit une règle pour cette dernière, n'a nullement besoin d'être pris en considération pour la première, et les deux espèces de formules n'ont de commun que d'être composées de lettres et de chiffres. Pour ce qui concerne l'objection de l'inutilité, il suffit de citer un exemple, pour prouver combien de choses on peut exprimer avec ces formules, et combien l'expression est claire:  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3 + 24\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$  est, comme nous l'avons vu plus haut, la formule qui exprime la composition de l'alun. Elle fait voir que dans ce sel un atome de potassium est combiné avec 2 atomes (ou un atome double) d'aluminium, 4 atomes de soufre, 48 atomes d'hydrogène et 40 atomes d'oxygène; qu'un atome de potasse est combiné avec un atome d'alumine, 4 atomes d'acide sulfurique et 24 atomes d'eau, ou qu'un atome de sulfate potassique est combiné avec un atome de sulfate aluminique, et que les deux sels sont neutres, c'est-à-dire au degré de saturation où l'acide contient trois fois autant d'oxygène que la base; que l'oxygène de l'alumine est triple de celui de la potasse; que l'oxygène de l'acide sulfurique est 12 fois celui de la potasse, et 4 fois celui de l'alumine; que l'oxygène de l'eau est 24 fois celui de la potasse, 8 fois celui de l'alumine, et 2 fois celui de l'acide sulfurique. A la vérité, on peut dire que plusieurs de ces données se déduisent immédiatement les unes des autres: nul doute qu'il n'en soit ainsi pour ceux qui connaissent ces données; mais alors le mot alun leur dit tout autant que la formule entière; celle-ci a donc pour but de donner avec facilité un aperçu de ce que l'on doit remarquer. En outre, on trouve quelquefois, dans les recherches chimiques, des combinaisons auxquelles on ne peut sur-le-champ donner un nom, ou qu'on ne peut désigner que par une longue périphrase; il est alors facile de les désigner avec la plus grande exactitude par la formule qui exprime leur composition. Je citerai comme exemple tous les degrés supérieurs de sulfuration des métaux alcalins, pour lesquels les langues germaniques n'ont point de nomenclature convenable, et que l'on désignera avec facilité par les formules:  $\text{K S}$ ,  $\text{K S}^2$ ,  $\text{K S}^3$ , etc., jusqu'à ce qu'on ait trouvé des noms convenables.



On en compte douze, savoir :

Oxygène.	Brome.
Hydrogène.	Iode.
Nitrogène.	Fluor.
Soufre.	Carbone.
Phosphore.	Bore.
Chlore.	Silicium.

Parmi ces corps, les trois premiers ont cela de particulier que, n'étant pas doués d'une force de cohésion suffisante, ils ne peuvent se présenter sous d'autre forme que celle de gaz, ni prendre celle de liquide ou de solide qu'en vertu de leur affinité pour d'autres corps, et seulement lorsqu'ils sont combinés avec ceux-ci. Ils sont continuellement attirés par le globe terrestre, en vertu de leur pesanteur; mais continuellement aussi ils se tiennent à sa surface, sous la forme de gaz, tant qu'ils sont libres et dégagés de toute combinaison. La même chose a lieu pour tous les autres gaz réellement permanents. Si ces corps n'avaient pas de pesanteur, c'est-à-dire, s'ils n'étaient point attirés par le globe terrestre, ils se comporteraient, par rapport à nos moyens d'investigation, absolument comme le calorique latent. Nous verrions bien leurs effets; mais ne pouvant point constater leur union à d'autres corps par une augmentation de poids appréciable au moyen de la balance, il arriverait ce qui avait lieu jadis, quand on ne connaissait pas encore bien ces corps gazeux, et ce qui arrive encore aujourd'hui pour le calorique, c'est-à-dire, que nous considérions leur existence comme un simple changement de forme dans les corps auxquels ils s'unissent. Si, au contraire, les éléments de ces gaz permanents avaient une pesanteur plus considérable, ou s'ils se trouvaient sur une planète dont la force attractive fût beaucoup plus forte et la température plus basse que celles de la nôtre, peut-être leur poids suppléerait-il alors au défaut de cohésion, et pourraient-ils alors se maintenir sous la forme solide ou liquide.

#### I. OXYGÈNE.

L'oxygène ne peut point être obtenu sous la forme solide ou liquide; jamais il ne se présente que sous celle de gaz. Il est contenu sous cette dernière forme dans l'atmosphère, dont il cons-

titue un peu plus du cinquième. Il entre aussi comme partie constituante dans la plupart des composés inorganiques, de même que dans tous les corps organiques, à très-peu d'exceptions près.

Pour obtenir le gaz oxygène pur et exempt de tout mélange notable avec d'autres substances, on le dégage ordinairement, par l'action du feu, de ses combinaisons avec divers métaux.

1° On introduit dans une petite cornue de verre cent grains d'oxyde mercurique rouge, qui est connu dans les pharmacies sous le nom de *précipité rouge*. L'on adapte, au moyen d'un bouchon percé, au bec de la cornue, un tube de verre recourbé, et on lute hermétiquement les jointures (*voyez* pl. I, fig. 1). On fait ensuite passer le tube dans une cuvette pleine d'eau, sous un flacon renversé (fig. 2), également rempli d'eau, que soutient une planchette (fig. 3) pourvue d'une échancrure et posée sur le bord de la cuvette. On place alors la cornue sur un petit fourneau contenant des charbons ardents, en ayant soin de chauffer avec précaution, pour éviter que la cornue n'éclate. A mesure qu'elle s'échauffe, l'air atmosphérique qu'elle renferme se dilate, s'échappe par le tube, traverse sous forme de bulles le liquide, et s'élève dans le flacon, duquel il chasse l'eau, qui baisse à mesure qu'il prend sa place. Dès qu'il est arrivé dans le flacon autant d'air que la cornue et le tube de verre peuvent en contenir, on enlève le flacon, on le remplit de nouvelle eau, et on le replace comme auparavant au-dessus de l'orifice du tube. Le gaz qui passe ensuite est de l'oxygène pur jusqu'à un certain point, et presque exempt d'air. On pousse alors le feu jusqu'à ce que le fond de la cornue commence à rougir, et l'on voit le gaz oxygène se dégager avec assez de rapidité. L'oxyde mercurique, de rouge qu'il était, noircit peu à peu, et à mesure que le gaz passe dans le flacon, il se dépose dans le col de la cornue des gouttelettes de mercure, qui se réunissent insensiblement en globules plus volumineux, lesquels tombent dans la cuvette. La cornue finit par ne plus rien contenir, et l'expérience est terminée.

Si l'on recueille exactement tout le mercure qui se rassemble dans la cuvette et celui qui reste attaché au col de la cornue, on trouve que sa quantité s'élève à quatre-vingt-douze grains, c'est-à-dire qu'il pèse huit grains de moins que la poudre rouge de laquelle s'est dégagé le gaz oxygène. Ce dernier s'est rassemblé dans le flacon; cependant il en reste encore dans la cornue une petite

quantité qu'on ne peut évaluer qu'en fermant le tube de verre avec un bouchon de liège bien adapté, aussitôt qu'il n'en sort plus de bulles, et en laissant la cornue se refroidir lentement sur le feu, sans retirer de l'eau le tube bouché. Quand la cornue est tout à fait refroidie, on ôte le bouchon; l'eau y pénètre alors, et remplit l'espace qu'à cette température le gaz oxygène occupe de moins qu'à celle de la chalcure rouge, température à laquelle on a bouché le tube. On renverse la cornue, le fond tourné en haut, et avec une lime on marque de chaque côté l'espace que le gaz y occupe. Alors on la retourne et on la remplit, jusqu'aux marques qui ont été faites, d'eau que l'on mesure ensuite pour connaître le volume du gaz oxygène qui était demeuré dans le vase. En tenant compte de ce résidu, on a obtenu, dans l'expérience, environ seize pouces cubes de gaz; car chaque pouce cube de celui-ci pèse à peu près un demi-grain, ou un peu moins, à la température ordinaire de l'été. Par conséquent, la poudre rouge était composée de quatre-vingt-douze parties de mercure et de huit d'oxygène.

2<sup>o</sup> L'oxyde noir de manganèse, minéral connu dans le commerce sous le nom de manganèse, fournit du gaz oxygène d'une manière beaucoup moins dispendieuse. On introduit dans une cornue de fer de la capacité d'une livre environ, et disposée comme dans la fig. 4 a, pl. I, assez de manganèse réduit en poudre fine pour la remplir à peu près aux quatre cinquièmes; on la ferme ensuite avec un bouchon de fer usé à l'émeri et percé dans le sens de sa longueur (fig. 4 b), que l'on enduit d'un peu d'argile humide, et qu'on introduit dans le col de la cornue, de manière à intercepter tout passage à l'air. On adapte à l'extrémité rétrécie et tubuliforme du bouchon un tube de verre recourbé, de manière que, comme dans l'expérience précédente, il puisse être dirigé dans une grande cuvette pleine d'eau, et le gaz reçu de même dans des flacons d'une grande capacité. Mais comme on obtient par ce procédé des quantités considérables d'oxygène, il est plus commode de le recevoir dans un grand réservoir en cuivre laminé, qui sera décrit dans le dernier volume de cet ouvrage, à l'article *Gazomètre*. Cela fait, on place la cornue dans un petit fourneau composé de quatre briques, que l'on chauffe avec du charbon, sans toutefois luter de suite le tube de verre. Il s'élève d'abord des vapeurs aqueuses, qui parfois exhalent l'odeur de l'a-

cide nitrique. Ensuite il passe une espèce de gaz qui éteint le feu et qui est du nitrogène. Tant que les vapeurs aqueuses et ce gaz se dégagent, on ne recueille point les produits; mais dès qu'on s'aperçoit qu'une allumette simplement incandescente, au lieu de s'éteindre tout à fait, s'allume au contraire, et brûle en répandant une clarté extraordinaire quand on l'approche de l'ouverture, on adapte le tube de verre, préalablement entouré d'étoupes et d'argile humide, et disposé de manière à bien boucher cette ouverture; puis on recueille le gaz comme dans l'expérience précédente. Suivant que toutes les jointures ont été plus ou moins bien bouchées et qu'on a employé du manganèse plus ou moins bon, on obtient d'une livre de ce dernier douze à seize pintes d'oxygène, dont cependant les portions qui passent les premières et celles qui se dégagent en dernier lieu ne sont pas pures et doivent être mises à part. On acquiert la conviction que tous les joints sont bien bouchés en promenant autour de l'appareil un petit tison rouge, qui s'enflamme, ou du moins jette une lueur plus vive quand on l'approche des points par lesquels le gaz oxygène s'échappe.

A défaut d'une cornue de fer, on peut aussi dégager du gaz oxygène de l'oxyde noir de manganèse en remplissant à moitié de cette substance un canon de fusil encloué, que l'on fait ensuite rougir, et à l'ouverture duquel on a luté ou assujetti avec du liège un tube qui conduit le gaz dans des flacons pleins d'eau.

On peut encore introduire le manganèse dans une cornue de verre et verser dessus de l'acide sulfurique concentré. En chauffant la cornue, la masse ne tarde pas à entrer en ébullition, et il se dégage une grande quantité de gaz oxygène.

Dans toutes ces expériences, l'oxyde de manganèse se trouve dépouillé d'une partie de son oxygène, qui prend la forme de gaz et s'échappe; il reste enfin du manganèse oxydé à un moindre degré, dont la chaleur ne peut plus opérer la décomposition. Lorsqu'on se sert d'acide sulfurique et d'oxyde de manganèse, il n'est pas nécessaire d'appliquer un aussi haut degré de chaleur, parce que l'affinité de l'acide pour le manganèse oxydé à un plus faible degré favorise le dégagement de l'oxygène en excès. On a cru que le manganèse calciné reprenait, par son exposition à l'air, l'oxygène dont l'action du feu l'avait dépouillé, et pouvait ensuite

servir de nouveau au même usage qu'auparavant; mais c'est là une erreur.

3<sup>o</sup> La meilleure méthode pour obtenir le gaz oxygène pur, consiste à le tirer du chlorate potassique, traité, dans une cornue de verre, de la même manière que j'ai indiquée précédemment pour extraire le gaz de l'oxyde mercurique. Ce sel donne trente-neuf pour cent de son poids de gaz oxygène, et cela sans mélange d'aucune substance étrangère. L'air atmosphérique de la cornue peut seul rendre le gaz jusqu'à un certain point impur; cependant, on obvie en grande partie à cet inconvénient en versant sur le chlorate, après l'avoir introduit dans la cornue, un peu d'eau, qui prend la forme de vapeur avant que la décomposition du sel commence, et chasse l'air. Mais alors il faut disposer la cornue de manière qu'aucun courant d'air ne vienne la frapper et la refroidir. On doit avoir soin aussi que le feu ne diminue pas; car lorsque la température de la vapeur aqueuse descend, sur un point quelconque, au-dessous de  $+100$  degrés, avant que le dégagement du gaz oxygène ait commencé, il se forme un vide, et l'eau ou le mercure sur lequel on se proposait de recevoir le gaz, monte dans la cornue et gâte l'expérience. Lorsqu'on ne doit faire chauffer qu'une petite cornue, il vaut mieux se servir d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air (voir l'article *Lampe* dans le dernier volume), qui donne une chaleur facile à gouverner.

Quand on n'a besoin que d'une petite quantité d'oxygène, ce qui arrive quelquefois dans les recherches chimiques, on peut procéder de la manière suivante. On prend un morceau de tube de baromètre long de trois à quatre pouces, dont on souffle l'extrémité en une boule de la grosseur d'une noisette à peu près (pl. I, fig. 5). On remplit cette boule aux trois quarts de chlorate potassique, puis on étire le tube à la lampe de l'émailleur, et on le courbe de manière que le tout représente la figure indiquée pl. I, fig. 6. On fait ensuite chauffer la boule au-dessus de la flamme d'une lampe à esprit-de-vin simple, et l'on permet à une certaine quantité de gaz de s'échapper, afin qu'il entraîne l'air atmosphérique, après quoi on recueille le gaz oxygène. Dès qu'on n'a plus besoin de ce dernier, on retire la petite cornue du feu, et on laisse refroidir le sel fondu, qui peut servir encore plusieurs fois de suite avant d'être épuisé.

Il faut remarquer que dans la préparation du gaz oxygène par

le moyen du chlorate potassique, ce gaz laisse déposer ordinairement dans le tube une poudre blanche, qui, assez souvent, est entraînée jusque dans le vase où l'on recueille l'oxygène. Cette poudre est du chlorate potassique; pendant le bouillonnement de la masse saline fondue, elle s'est élevée comme une poussière fine, et a été, sous forme de fumée légère, entraînée par le gaz. Elle est surtout abondante au commencement de l'opération, et cesse entièrement de se produire dès que le sel fondu se solidifie.

On peut aussi obtenir le gaz oxygène en décomposant le salpêtre (nitrate potassique), qu'à cet effet l'on fait arriver à l'état de fusion rouge dans un canon de fusil encloué. Le gaz se dégage avec une légère effervescence, en laissant pour résidu une combinaison de potasse avec l'acide nitreux. Mais le salpêtre donne beaucoup moins d'oxygène que le chlorate potassique, et il est rare que le gaz ainsi obtenu soit pur. Il contient, surtout vers la fin de l'opération, quand celle-ci a lieu dans des vaisseaux en fer, du gaz nitrogène que le métal dégage de l'oxyde nitrique. Si l'on opère dans des vaisseaux de porcelaine, le gaz qui passe sur la fin est chargé d'acide nitreux, que la silice et l'alumine du vase dégagent du sel en se combinant avec la potasse.

Il est possible encore d'obtenir du gaz oxygène en faisant rougir doucement du minium (couleur rouge à l'usage des peintres), qui est un oxyde de plomb susceptible d'abandonner une partie de son oxygène sous l'influence de la chaleur.

Quand on veut avoir du gaz oxygène parfaitement pur, il faut le recueillir sur du mercure, parce que, lorsqu'on emploie l'eau à cet usage, il s'y mêle un peu de nitrogène qui provient de l'air atmosphérique contenu dans toute eau.

Le gaz oxygène est dépourvu d'odeur et de saveur. Sa pesanteur spécifique est à celle de l'air atmosphérique, d'après la pesée que j'ai faite avec *Dulong*, dans la proportion de 1,1026; selon *Biot*, dans celle de 1,10359; suivant *de Saussure*, dans celle de 1,10562; d'après *Dumas* et *Boussingault*, dans celle de 1,1055 à 1,1058, et d'après *Wrede*, dans celle de 1,1052: 1000.

Il est fort remarquable que ce gaz réfracte la lumière moins qu'aucun autre corps connu. Sa réfraction absolue est de 0,000560204, suivant *Biot* et *Arago*; elle se trouve, comparativement à celle de l'air atmosphérique, dans la proportion de 0,86161: 1000.

La chaleur spécifique du gaz oxygène est égale à celle de l'air; comparée à celle d'un poids égal d'eau, à la température de zéro sous la pression de 0<sup>m</sup>,76, elle n'est que de 0,242. — Le poids atomique de l'oxygène = 1,00 est l'unité avec laquelle on compare les poids atomiques des autres corps.

Ce gaz se dissout en très-petite quantité dans l'eau. Il entretient la combustion, en produisant beaucoup plus de lumière et de chaleur que l'air atmosphérique n'en développe.

Si l'on plonge une allumette en ignition dans une cloche remplie de gaz oxygène, elle s'allume sur-le-champ et brûle avec une flamme bien plus brillante que dans l'air atmosphérique. Si on la retire et qu'on l'éteigne, elle se rallume de nouveau dès qu'on la replonge dans la cloche. La même manœuvre peut être répétée plusieurs fois de suite. Un morceau d'amadou allumé qu'on plonge dans ce gaz y brûle avec flamme. Du phosphore contenu dans une petite cuiller de fer fixée à l'extrémité d'un long fil de même métal, et qu'on y plonge également, après l'avoir allumé, y brûle en répandant une lumière telle qu'on n'en connaît aucune qui se rapproche davantage de celle du soleil pour l'éclat et la clarté. Le soufre brûle dans ce gaz avec une belle flamme azurée; mais il faut avoir soin de l'y hausser et baisser alternativement, sans quoi l'acide sulfureux qui résulte de la combustion empêcherait le gaz oxygène d'entrer en contact avec le soufre. Le charbon en ignition y brûle de même avec flamme. En un mot, tous les corps qui brûlent dans l'air atmosphérique, brûlent avec beaucoup plus de vivacité encore dans le gaz oxygène. Certains corps, qui ne brûlent pas du tout dans l'air, ou qui ne le font qu'à une température extrêmement élevée, s'enflamment et brûlent avec une grande facilité dans ce gaz; tel est, par exemple, le fer. Si l'on recourbe l'extrémité d'une aiguille à tricoter ou d'un ressort de montre, qu'on y fixe un peu de charbon en ignition, et qu'on plonge le tout dans un flacon plein de gaz oxygène, le charbon s'enflamme d'abord, puis, quand il est consumé, le fil de fer commence à brûler lui-même et se fond, à son extrémité, en un globule d'où s'échappe un jet d'étincelles; le globule fondu et en partie oxydé tombe quand il est devenu trop pesant, tandis que le reste du fil continue à se fondre et à brûler aussi longtemps que le gaz oxygène n'est pas trop altéré par l'air atmosphérique qui pénètre dans le vase. Les globules qui se détachent ont une température si élevée, que

quand on les reçoit dans de l'eau, ils y conservent longtemps encore leur chaleur, et s'incrument profondément dans le verre ou la porcelaine du vase où ils tombent. Si l'on fait l'expérience dans une bouteille en verre mince, par exemple, dans une bouteille de Florence, ils en fondent les parois et passent à travers. C'est pourquoi, quand on veut conserver le vase, il faut avoir soin de mettre du sable au fond. Cette expérience est, du reste, une des plus belles que la chimie ait à offrir.

Lorsqu'on mêle du sang avec du gaz oxygène, sa couleur foncée disparaît et il devient d'un beau rouge vermeil. Tel est le changement que le sang des animaux vivants subit dans la respiration, sous l'influence du gaz oxygène, tandis que du gaz acide carbonique est exhalé simultanément. Si l'on renferme des animaux dans du gaz oxygène, leur respiration s'y entretient quatre fois plus longtemps qu'elle ne le ferait dans un pareil volume d'air atmosphérique. C'est pour cette raison que, dans le principe, on donna au gaz le nom d'*air vital*. Quand ensuite on retire l'animal, on trouve le sang beaucoup plus rouge, dans ses veines, qu'il ne l'était auparavant; et s'il a respiré le gaz oxygène pendant longtemps, ses poumons sont dans une sorte d'état inflammatoire. Voilà pourquoi l'état des personnes atteintes de phthisie pulmonaire s'aggrave beaucoup lorsqu'elles respirent cette sorte de gaz.

Tout corps qui brûle dans le gaz oxygène se combine avec l'oxygène et augmente d'un poids égal à celui du gaz consommé.

Pour que la combustion commence, il faut que le corps combustible soit échauffé jusqu'à un certain degré. Très-peu de corps ont la propriété de s'enflammer à la température ordinaire de l'atmosphère et de brûler dans l'air. Le degré de chaleur nécessaire pour qu'un corps combustible s'enflamme, est ordinairement inférieur de beaucoup à celui qui se développe par le fait de la combustion, en sorte que le corps, une fois enflammé, se maintient ensuite de lui-même assez échauffé pour pouvoir continuer à brûler. La chaleur produite par la combustion est d'autant plus élevée, que l'affinité du corps brûlant pour l'oxygène est plus considérable; mais elle peut varier pour un même corps combustible en raison de la densité différente du gaz oxygène. Elle n'est jamais plus forte que dans le gaz oxygène pur; mais plus les molécules de ce gaz sont écartées les unes des autres par la raréfaction ou par le mélange avec un gaz étranger, plus aussi la chaleur qui se



développe pendant la combustion est faible. C'est pour cette raison qu'un corps qui brûle dans l'air y répand moins de chaleur, parce que là l'oxygène se trouve mêlé avec une quantité de nitrogène quadruple de la sienne. Si l'on se figure la proportion du gaz nitrogène allant en augmentant, il arrive enfin un point où la température née de la combustion devient égale à celle qui est nécessaire pour que le corps s'enflamme, et où celui-ci continue à brûler; mais si la raréfaction de l'oxygène augmente encore davantage, la combustion ne peut plus du tout s'opérer, à moins qu'une autre circonstance quelconque ne maintienne le corps combustible au degré de chaleur nécessaire pour qu'il brûle.

Il paraît, d'après quelques calculs de *Welter*, que, pendant la combustion, certains corps, en se combinant avec la même quantité de gaz oxygène, dégagent du calorique, soit en quantités égales, soit en quantités qui sont des multiples déterminés les unes des autres. Ainsi, par exemple, les expériences de *Despretz* nous apprennent que la même quantité de glace se fond à zéro, lorsque cent parties de gaz oxygène se combinent avec du carbone pour produire de l'acide carbonique, ou avec du gaz hydrogène pour donner naissance à de l'eau. La même chose semble avoir lieu aussi lorsque ces cent parties d'oxygène brûlent du bois, de la cire, de la résine, de l'alcool. Mais lorsqu'elles convertissent du phosphore en acide phosphorique, une quantité de glace exactement double de la précédente entre en fusion, de sorte qu'il se dégage une quantité de chaleur double de celle produite par la combustion de l'hydrogène et du carbone. D'après des expériences récentes de *Hess*, il paraît être presque décidé que les quantités de chaleur développées, tant par la combustion que par d'autres combinaisons chimiques, sont dans des rapports multiples fixes, comme les corps simples eux-mêmes.

Divers corps s'enflamment, c'est-à-dire, commencent à se combiner avec l'oxygène à une température plus basse que celle à laquelle ils deviennent rouges ou lumineux. Ces corps continuent à s'oxyder sans produire de feu, en se maintenant seulement chauds; mais lorsqu'ils viennent à être mis en contact avec de l'air plus pur, le phénomène du feu éclate sur-le-champ. De là résultent deux modes de combustion, l'un à la chaleur la plus basse possible, l'autre à la température la plus élevée possible, qui peuvent souvent donner lieu à des produits tout à fait différents.

Quand un corps est combiné avec l'oxygène, on le dit *oxydé* ou *brûlé*. Le poids de l'oxyde est égal aux poids réunis du corps combustible et de l'oxygène consommé. Mais il est fort difficile de faire l'expérience d'une manière qui permette de peser tant l'oxygène restant que le corps brûlé. Si le gaz oxygène est parfaitement pur et le corps combustible capable de le consommer en totalité, ce gaz disparaît entièrement. Par exemple, qu'on remplisse de gaz oxygène un ballon en verre, qu'on y introduise autant de grains de phosphore qu'il contient de fois trois pouces cubes de gaz, qu'on le ferme ensuite hermétiquement pour empêcher l'air d'y pénétrer, enfin qu'on l'échauffe assez pour que le phosphore s'enflamme et brûle; si, après que le ballon s'est refroidi, on vient à l'ouvrir sous l'eau, le liquide s'y élance aussitôt, et le remplit de manière à n'y pas laisser subsister la moindre bulle d'air.

On peut faire cette expérience d'une manière plus facile encore et plus brillante, en remplissant de mercure une petite cloche de verre longue de cinq à six pouces, en la renversant sur le mercure, et y introduisant ensuite un petit morceau de phosphore, que sa légèreté détermine à traverser le métal pour gagner la partie supérieure de la cloche; dès qu'il y est parvenu, on le fait fondre en tenant un creuset de terre chaud, mais non rouge, renversé sur la cloche, de manière toutefois qu'il n'y touche point; on fait ensuite arriver du gaz oxygène dans le vase, par petites bulles; le phosphore y brûle avec une lueur éclatante, et le gaz disparaît, de manière qu'on finit par ne plus trouver dans la cloche que du phosphore et de l'acide phosphorique.

Mais indépendamment d'une température élevée, d'autres circonstances encore peuvent contribuer à mettre en jeu la tendance de combinaison d'un corps pour l'oxygène. La force catalytique produit, dans beaucoup de cas, des oxydations qui peuvent aller jusqu'à l'inflammation, et entretient souvent la combustion à une température à laquelle cette combustion n'aurait pas lieu sans l'influence de la force catalytique. C'est la force catalytique du platine qui enflamme, même plusieurs degrés au-dessous de zéro, un mélange de gaz oxygène et de gaz hydrogène, et qui entretient dans la lampe à alcool si connue de *Davy*, la combustion continue de l'alcool à une température à laquelle ce liquide ne s'enflamme pas sans l'action du platine.

Cependant, ce n'est pas seulement aux dépens de l'air que l'oxy-

dation des corps a lieu ; elle est produite aussi par ce qu'on appelle *la voie humide*, c'est-à-dire, quand on verse sur les corps des liquides qui contiennent de l'oxygène faiblement combiné ; ou bien quand on les chauffe avec d'autres corps oxydés, pour l'oxygène desquels ils ont plus d'affinité que le corps uni à l'oxygène ; alors l'oxydation se fait par *la voie sèche*. Enfin, j'ai déjà dit que les métaux qui, dans la décharge de la pile hydro-électrique à travers des liquides, conduisent l'électricité positive, se trouvent dans un état tel qu'ils s'oxydent à une température à laquelle ils resteraient parfaitement intacts sans l'influence de l'électricité.

*Corps oxydés.* Avant de traiter de ces corps en détail, je dois en donner quelques idées générales.

Un corps oxydé, appelé aussi *oxyde* dans l'acception la plus générale du mot, consiste en une combinaison de l'oxygène avec un autre corps, que l'on nomme le *radical* de l'oxyde. Dans la nature inorganique, tous les radicaux sont des corps simples, à l'exception de deux, qui sont le radical de l'oxyde d'ammonium, composé de nitrogène et d'hydrogène, et le radical de l'acide cyanique, qui est une combinaison de nitrogène et de carbone. Dans la nature organique, au contraire, tous les radicaux sont composés, soit de carbone et d'hydrogène dans des proportions qui varient à l'infini, soit de carbone, d'hydrogène et de nitrogène. Nous y reviendrons en traitant de la chimie organique.

Les oxydes sont partagés en deux classes, les *oxydes électro-positifs* ou *bases*, et les *oxydes électro-négatifs* ou *acides*.

*Oxydes électro-positifs.* Ils sont formés de corps simples électro-positifs. Leur principal caractère consiste en ce qu'ils jouissent d'une affinité déterminée pour les oxydes électro-négatifs les plus forts. Quand un corps simple électro-positif forme plusieurs combinaisons avec l'oxygène, celle qui est en général la plus électro-positive est composée d'un atome de chaque élément. Cette règle souffre pourtant des exceptions, car il existe plusieurs corps simples dont on ne connaît aucune combinaison formée dans cette proportion, comme, par exemple, l'aluminium et l'hydrogène, qui cependant donnent des oxydes capables de s'unir aux oxydes électro-négatifs, mais composés dans un autre rapport.

Quand 1 atome d'un corps simple électro-positif peut entrer en combinaison avec l'oxygène dans une proportion plus forte que

celle de 1 atome de ce dernier, la tendance électro-positive diminue à mesure que la proportion de l'oxygène augmente, et l'oxyde qui contient la plus grande quantité d'oxygène à laquelle le corps simple puisse s'unir, est indifférent par rapport à d'autres oxydes, ou bien il s'est transformé en un oxyde plus ou moins fortement électro-négatif. Les oxydes au maximum que forment le potassium, le sodium, le baryum, le cuivre, le plomb, etc., présentent des exemples de la première espèce, et quelques-uns de la dernière nous sont fournis par les degrés d'oxydation les plus élevés du manganèse et du fer, qui constituent de véritables acides. Ces oxydes supérieurs de corps simples électro-positifs sont fortement électro-négatifs par rapport aux corps simples auxquels ils cèdent leur excès d'oxygène, en reprenant leurs propriétés d'oxydes électro-positifs.

Pour distinguer par des dénominations les différents degrés d'oxydation d'un même corps simple électro-positif, on ajoute, au nom du corps simple, la terminaison *eux*, pour désigner le degré d'oxydation électro-positif le plus bas, et celle en *ique* pour désigner le degré le plus élevé. Tout oxyde qui s'est combiné avec une quantité d'oxygène plus grande encore, en perdant par là ses propriétés d'oxyde électro-positif, sans cependant entrer dans la classe des acides, reçoit le nom de *suroxyde*. Le caractère des suroxydes consiste en ce qu'ils sont indifférents relativement à d'autres oxydes et fortement électro-négatifs par rapport aux métaux. Ils ne s'unissent à d'autres oxydes qu'après avoir abandonné une portion de leur oxygène, de manière à repasser à l'état dans lequel nous les appelons oxydes.

Cependant, il existe encore une classe d'oxydes dans lesquels un corps élémentaire électro-positif s'est combiné avec une quantité d'oxygène insuffisante pour devenir un oxyde électro-positif. Ordinairement ils contiennent, pour chaque atome d'oxygène, plus de 1 atome du corps simple; nous les appelons *sousoxydes*. Leur propriété caractéristique consiste en ce qu'ils ne se combinent avec d'autres oxydes qu'en abandonnant un ou plusieurs atomes de leur radical, de manière à former, avec la portion du radical qui entre dans la combinaison, un degré d'oxydation électro-positif supérieur.

Le nombre des suroxydes et des sousoxydes connus jusqu'à présent n'est pas considérable.

Notre manière de désigner les oxydes ne s'est développée que peu à peu, d'après des principes établis à une époque où la doctrine des proportions chimiques était encore inconnue; c'est pour cette raison qu'elle manque à un certain degré de précision, et qu'il arrive que les mêmes dénominations ne supposent pas toujours la même composition.

Ainsi, par exemple, certaines combinaisons de 1 atome de radical avec 1 atome d'oxygène, sont désignées tantôt par la terminaison en *eux*, ou en allemand par le nom d'oxydules, tantôt par la terminaison en *ique*, ou en allemand par le nom d'oxydes, etc.

Il aurait certainement mieux valu comprendre sous le nom de *sousoxydes* tous les oxydes formés de 1 atome d'oxygène avec plus de 1 atome de radical, et de donner le nom d'*oxyde* à la combinaison de 1 atome de radical avec 1 atome d'oxygène, le nom de *sesquioxyde* à la combinaison de 2 atomes de radical avec 3 atomes d'oxygène, le nom de *bioxyde* à la combinaison de 1 atome de radical avec 2 atomes d'oxygène, et celui de *tritoxyde* au composé de 1 atome de radical avec 3 atomes d'oxygène. Mais en changeant, sans grande nécessité, une nomenclature depuis longtemps adoptée, on introduit souvent dans la science une confusion de langage, qui demeure toujours nuisible, jusqu'au moment où la réforme proposée est universellement admise.

Les chimistes français et anglais ont eu recours aux particules grecques *proto*, *deuto*, *trito*; ils disent, par conséquent, protoxyde, deutoxyde, tritoxyde, pour désigner un oxyde au premier, au second et au troisième degré d'oxydation du radical. Mais ce principe de nomenclature offre des difficultés lorsqu'il s'agit de l'appliquer aux combinaisons produites par les oxydes; de plus, il est arrivé que de nouveaux degrés d'oxydation intermédiaires entre le protoxyde et le deutoxyde ont été découverts; alors on s'est trouvé dans la nécessité de changer de suite la dénomination de deutoxyde en celle de tritoxyde, et d'employer le nom de deutoxyde pour représenter un degré différent d'oxydation. Je renvoie, du reste, à l'article *Nomenclature*, dans le dernier volume.

*Oxydes électro-négatifs.* Ils sont produits par les combinaisons de l'oxygène avec les corps simples électro-négatifs, ou par celles d'un petit nombre d'oxydes électro-positifs avec une plus grande portion d'oxygène. Ainsi que je l'ai déjà dit, on leur a donné le nom commun d'*acides*.

Pour ces combinaisons, il arrive que le premier degré d'oxydation d'un radical électro-négatif, quoique jouant un rôle électro-négatif bien prononcé, relativement aux oxydes électro-positifs plus forts, devient électro-positif, par rapport aux oxydes électro-négatifs plus forts. Nous citerons comme exemple les oxydes de chrome et d'antimoine.

Le principe de dénomination suivi pour les oxydes électro-négatifs ou acides, est encore moins satisfaisant que celui appliqué aux bases.

A l'époque où ce principe fut établi, on ne connut que deux acides d'un même radical; ainsi on appelait, par exemple, ceux du soufre, le premier, *acide sulfureux*, le second, *acide sulfurique*. Mais on découvrit plus tard des acides dont le degré d'oxydation est inférieur à ceux primitivement connus, ou bien placé entre celui-ci et le plus élevé ou même supérieur à ce dernier; c'est ainsi que prirent naissance les dénominations *acide hypo-sulfureux*, *acide hypo-sulfurique*, *acide hyper-chlorique*, qui évidemment réclament une réforme.

Quand un oxyde électro-positif se combine avec un oxyde électro-négatif, dans une proportion telle que, pour chaque atome d'oxygène contenu dans 1 atome de l'oxyde électro-positif, il s'unit à 1 atome de l'oxyde électro-négatif, quel que soit le nombre d'atomes d'oxygène que renferme ce dernier, on obtient une combinaison à laquelle on donne le nom de *sel*, et qui, lorsqu'elle a eu lieu dans les proportions indiquées, est regardée comme *saturée* ou *neutre*. L'oxyde électro-positif est appelé *la base*, et l'oxyde électro-négatif *l'acide du sel*. De là viennent les dénominations de base et d'acide citées plus haut, et l'emploi assez fréquent des adjectifs *basique* et *acide* à la place des mots électro-positif et électro-négatif, qui ont le même sens.

Quand la base et l'acide d'un sel occupent à peu près la même place aux extrémités opposées de l'échelle électro-chimique, ils font si parfaitement disparaître leurs propriétés électro-chimiques réciproques, qu'aucune d'elles n'est plus prédominante, et alors la combinaison est, dans la vraie acception du mot, *neutre* (dérivé du latin *neuter*); mais lorsqu'une des parties constituantes du sel est placée plus près de l'extrémité de l'échelle électro-chimique que ne l'est l'autre, les propriétés du premier restent prédominantes, de sorte que le sel conserve des propriétés basi-

ques, quand la base est beaucoup plus près de l'extrémité + E que ne l'est l'acide de l'extrémité — E; dans le cas inverse, il a les propriétés de l'acide. Cependant nous nous servons fréquemment du mot neutre dans le sens plus étendu cité en premier lieu, c'est-à-dire, dans le cas où 1 atome de base est combiné avec 1 atome d'acide pour chaque atome d'oxygène contenu dans l'atome de base, que le sel se montre d'ailleurs neutre ou non dans le sens plus rigoureux du mot. En faisant l'histoire générale des sels, je reviendrai avec plus de détails à cet objet.

J'ai dit précédemment que la doctrine de la combustion était due aux investigations de *Lavoisier*. Je vais communiquer ici quelques remarques historiques sur les idées qui ont prédominé à différentes époques à l'égard de ce phénomène. Déjà, en 1630, *Jean Rey*, médecin de Périgord en France, reconnut que le plomb et l'étain augmentaient de poids par la calcination, et il attribua cet effet à l'absorption de l'air (1). Plus tard, dans l'année 1665, un Anglais, *Robert Hooke*, donna, dans un livre intitulé *Micrographia*, l'explication suivante de la combustion : « L'air dans lequel nous vivons est le dissolvant de tous les corps combustibles. Cette dissolution (la combustion) a lieu seulement après que le corps s'est échauffé, et l'effet de la dissolution donne naissance à la haute température que nous appelons feu. La dissolution du corps combustible est opérée par une substance inhérente à l'air. Cette substance ressemble à celle qui se trouve figée dans le salpêtre, sans cependant être la même. Une partie du corps brûlant est transformée en air et se volatilise, tandis qu'une autre partie se combine avec l'air et forme un coagulum ou un précipité, dont quelques parties sont si légères que l'air les enlève, tandis que d'autres plus grossières restent. » On voit que *Hooke* a parlé de la combustion des combustibles ordinaires, et qu'il s'en est fait une idée beaucoup plus claire que plusieurs naturalistes qui en ont parlé après lui. Son compatriote et contemporain *John Mayow* écrivit dans l'année 1674 sur l'augmentation de poids qu'éprouvent le plomb et l'antimoine pendant l'oxydation (2). Lui aussi l'attribua à une partie constituante de l'air qui s'unissait à ces métaux, et qu'il appela *spiritus nitro-aereus*, et il admit qu'il en était

(1) *Essai sur la recherche de la cause par laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine*. Bazas, 1630.

(2) *Tractatus quinque medico-physici*. Oxford, 1669 et 1674.

de même pour les autres métaux. Ses idées étaient d'ailleurs confuses et mystiques. A la même époque, *Robert Boyle* chercha à démontrer que l'augmentation de poids provenait du feu fixé et entré en combinaison avec le corps combustible (1). Vers l'année 1700, *Becher*, chimiste allemand, commença à attribuer le phénomène de la combustion à une terre volatile ou à un soufre qui s'échappait. Il l'appela *terra secunda, inflammabilis, pinguis, sulphurea*, et admit qu'elle se trouvait dans tous les corps combustibles (2). Son élève, *George Ernest Stahl*, donna à cette idée plus de développement, appela cette substance le *phlogistique*, et déclara, en perdant de vue le poids augmenté du corps brûlé, qui avait été l'objet principal des recherches des naturalistes anglais, que tous les corps étaient composés de phlogistique et d'un radical particulier non combustible. Ainsi le soufre, par exemple, était formé, d'après *Stahl*, de phlogistique et d'acide sulfurique, et le fer de phlogistique et d'oxyde ferrique. Suivant cette théorie, le phénomène du feu était fondé sur le dégagement du phlogistique, laissant pour résidu le radical non combustible. La réduction d'un oxyde métallique, par un métal ou un corps combustible, s'opérait par le passage du phlogistique du corps qui réduisait au corps réduit. De là venaient les expressions *phlogistiquer* et *déphlogistiquer*, autrefois employées par les chimistes, et qui signifiaient, la première, oxyder, et la seconde, réduire. *Stahl* regardait, du reste, le phlogistique comme une terre, et le croyait doué de pesanteur (3). Par cette hypothèse, les phénomènes de la combustion s'expliquaient alors avec un certain degré de probabilité, et *Stahl* devint ainsi l'auteur d'une théorie chimique qui se maintint un peu plus d'un demi-siècle, et trouva, lors de sa chute, des défenseurs très-vifs parmi les meilleurs chimistes de l'époque. Cependant, cette doctrine avait subi plusieurs modifications, et on avait même fini par regarder le phlogistique comme le principe du feu. *J. G. Wallerius*, ancien chimiste suédois, essaya de défendre cette manière de voir (4). *Macquer* regarda le phlogistique comme identique avec la substance de la lumière, parce que l'acide

(1) *Boyle's Works*, vol. III, p. 40.

(2) *Becher's Physica subterranea*. Lips., 1703.

(3) *Stahl's Chymia rationalis, oder gründliche Einleitung zur Chemie*. Leipzig, 1720.

(4) *De materiali differentia luminis et ignis*. In *Disp. Acad. Fasc. I. N. VIII. Holmiæ et Lipsiæ*, 1780.



nitrique et les oxydes d'or et d'argent étaient réduits par la lumière du soleil (1). Outre cela, la doctrine du phlogistique éprouva plusieurs autres changements, dont quelques-uns étaient absurdes, et qui ne méritent pas d'être cités. Déjà, en 1774, *Bayen*, chimiste français, avait fait l'observation que la doctrine de *Stahl* ne pouvait être appliquée au mercure, dont la chaux était réduite sans addition de phlogistique, et que l'oxydation ou transformation en chaux du mercure ne provenait pas d'une perte de phlogistique, mais de la combinaison du métal avec l'air, dont le poids, ajouté au sien, produisait l'augmentation de poids qui résulte de cette oxydation (2). Les expériences de *Bayen* dirigeaient l'attention de *Lavoisier* sur cet objet, et déjà, dans la même année, celui-ci exécuta les premières expériences, pour prouver qu'il y avait absorption d'air pendant l'oxydation. A cet effet, il fit fondre de l'étain dans un grand matras de verre hermétiquement fermé, et dont le poids, ainsi que celui du métal, avait été préalablement déterminé avec exactitude. L'étain se trouvant recouvert, après trois heures, d'une couche épaisse de cendre métallique, il laissa refroidir l'appareil et le pesa. L'appareil avait exactement le même poids qu'auparavant; mais, quand il fut ouvert, l'air y pénétra et rendit le matras plus pesant de 10 grains. A peu près à la même époque, *Priestley*, en Angleterre, et *Scheele*, en Suède, découvrirent le gaz oxygène. Le premier publia sa découverte dans l'année 1776. *Scheele* démontra, dans une série d'expériences parfaites, la composition de l'air atmosphérique, et constata la différence qui existe entre les gaz nitrogène, oxygène et acide carbonique. Il appela le premier *aer mephiticus*, le second *aer vitalis* et le dernier *acidum aereum*. Dans l'année 1777, il fit paraître, à Leipzig, en langue allemande, son excellent Traité du feu et de l'air, dans lequel toutes ses expériences furent décrites. Il entreprit aussi d'établir une théorie de la combustion. Il avait constaté, par des essais, que le phosphore qui brûle dans le gaz oxygène absorbe parfaitement ce gaz, de sorte que le vase dans lequel s'opère la combinaison, devient vide et se remplit d'eau quand on l'ouvre sous ce liquide. Le gaz ayant disparu, *Scheele* crut qu'il s'était combiné avec du phlogistique et échappé sous forme de lumière

(1) *Macquers* Chem. Wörterbuch, 1 Aufl. 2 Th. S. 354, und 3. Th. S. 77 uf.

(2) *Rozier*, Journal de Physique, 1774, p. 288-295.

et de chaleur, et il admit que le phénomène du feu était une combinaison de phlogistique et de gaz oxygène, en supposant que celui-ci produisait; avec une plus grande quantité de phlogistique, de la lumière, avec une quantité moindre, de la chaleur. Mais, dans toutes ces expériences, *Scheele* avait négligé de peser le corps brûlé; s'il n'avait pas négligé cette circonstance, il serait certainement devenu l'auteur de la théorie de l'oxydation. Dans la même année, *Lavoisier* prouva que la combustion consistait en une absorption de gaz oxygène, et que l'augmentation de poids qu'éprouvait le corps par la combustion, était égale au poids du gaz oxygène absorbé (1). L'année suivante, il fit voir que l'oxygène était une partie constituante de tous les acides; c'est pourquoi il l'appela *oxygène*, c'est-à-dire, générateur d'acides, de ὀξύς, acide, et γεννάω, j'engendre. A cette époque on ne savait pas encore que l'oxygène entrât comme partie essentielle dans la composition des bases. D'après ces résultats, *Lavoisier* changea les dénominations air du feu, air vital, en celle de *gaz oxygène*. Ce vaste génie donna à la science une direction tout à fait nouvelle. En 1789, il publia son *Traité élémentaire de Chimie*, dans lequel la nouvelle doctrine fut exposée dans son bel ensemble. Une des raisons pour lesquelles la théorie de l'oxydation trouva des adversaires, fut l'incertitude sur l'origine de la lumière pendant la combustion. Quelques chimistes prirent une voie intermédiaire : tout en adoptant la théorie de l'oxydation, ils regardèrent la lumière comme une partie constituante des corps combustibles, et l'appelèrent *principe inflammable*; ce principe devait, pendant la combustion, se combiner avec le calorique du gaz oxygène et s'échapper sous forme de feu. D'autres, ne voulant en aucune manière adopter la théorie de l'oxydation, déclarèrent que le phlogistique avait une pesanteur négative, c'est-à-dire, une tendance à s'éloigner du centre de la terre, et qu'il rendait ainsi plus légers les corps avec lesquels il se combinait, et les laissait avec leur pesanteur primitive quand il les quittait.

*Lavoisier* et ses contemporains n'avaient pas encore reconnu qu'il y a également production de feu, quand d'autres corps que l'oxygène entrent en combinaison; en un mot, que le feu

(1) Mémoire sur la combustion en général, par *A. L. Lavoisier*, dans les Mém. de l'Acad. des sciences de Paris, 1777, p. 592 et suiv.

peut se manifester dans d'autres cas encore que pendant la combustion d'un corps dans l'air ou dans le gaz oxygène pur. L'explication du phénomène du feu paraissait ainsi très-facile, d'autant plus qu'on la déduisait de la combustion du phosphore, dont la combinaison avec l'oxygène est fixe. Ils crurent donc que le feu provenait du dégagement de la chaleur latente du gaz oxygène.

Quelques années plus tard, l'attention générale fut dirigée sur une expérience depuis longtemps décrite par *Kunkel*, et qui consiste en ce qu'un mélange intime de tournure de cuivre avec un tiers de son poids de fleurs de soufre sèches, doucement chauffé, devient, après quelques instants, incandescent, pendant que le cuivre et le soufre se combinent. Cette expérience ayant été rappelée, beaucoup de chimistes tentèrent d'expliquer quelle influence l'oxygène pouvait exercer dans ce cas sur la production du phénomène du feu. Mais ces tentatives d'explication n'étaient pas satisfaisantes, et peu à peu de nouvelles expériences vinrent prouver qu'il pouvait également y avoir production de feu pendant la combinaison d'un acide avec une base, quand cette combinaison se faisait par la voie sèche. Par là, il devint évident que le phénomène du feu appartenait d'une manière générale à l'acte de combinaison des corps. On l'attribua alors à ce que la somme des chaleurs spécifiques des éléments entrés en combinaison était plus grande que la chaleur spécifique du composé auquel ces éléments avaient donné naissance, de sorte que l'excès devenait libre en produisant du feu. On ne possédait alors qu'un petit nombre d'expériences sur la chaleur spécifique des corps, et les résultats que ces expériences avaient donnés méritaient, en général, peu de confiance, de manière que l'insuffisance de cette explication ne fut pas d'abord bien évidente. Mais quand des expériences plus étendues et plus exactes rendirent les connaissances sur cet objet plus positives, on vit que dans les cas où la plus haute température était produite, par exemple, pendant la combustion du carbone et de l'hydrogène, la chaleur spécifique de la nouvelle combinaison était presque aussi grande que la somme de celles des parties constituantes, comme cela arrive pour l'acide carbonique, ou même plus grande, comme cela a lieu pour l'eau. Dès lors, ce mode d'explication ne pouvait plus être regardé comme exact. En traitant de l'électricité, j'ai dit qu'aujourd'hui nous attribuons le dégagement de chaleur à la neutralisation des électricités opposées,

mais j'ai ajouté que ce mode d'explication offrait aussi des difficultés. L'avenir fera voir si cette théorie pourra se conserver en face des modifications que des expériences plus complètes lui feront subir.

On peut dire que l'oxygène est, de tous les corps simples, celui qui a le plus d'importance dans la nature. Le nombre des combinaisons dans lesquelles il n'entre pas est extrêmement petit, comparé au nombre et à la quantité en poids de celles dont il fait partie constituante. Il forme à peu près la moitié du poids des parties du globe abordables à nos investigations.

## II. HYDROGÈNE.

L'hydrogène, ainsi appelé parce qu'en se combinant avec l'oxygène il donne naissance à de l'eau, ne peut pas plus que ce dernier gaz être isolé sous forme solide ou liquide. Il se présente sous l'aspect d'un gaz combustible particulier, auquel on donnait autrefois le nom d'*air inflammable*. Il entre non-seulement dans la composition de l'eau, mais encore dans celle de tous les corps organiques du règne animal ou végétal; c'est donc une des parties constituantes les plus répandues de notre globe.

Pour obtenir le gaz hydrogène, nous le dégageons de sa combinaison avec l'oxygène dans l'eau, et nous employons à cet effet plus d'un procédé; mais, dans tous les cas, il est difficile de se le procurer parfaitement pur.

On peut facilement obtenir le gaz hydrogène, tant par la voie humide que par la voie sèche. La manière la plus ordinaire de le préparer consiste à dissoudre du zinc dans un mélange d'acide sulfurique et d'eau. Le zinc a beaucoup d'affinité pour l'oxygène; mais il ne peut point, à la température ordinaire de l'atmosphère, dégager l'oxygène de sa combinaison avec l'hydrogène de l'eau. La présence alors d'un acide ayant une affinité puissante pour l'oxyde de ce métal, fait que l'affinité du zinc pour l'oxygène et celle de l'acide pour l'oxyde de zinc deviennent, par leur réunion, supérieures à celle de l'hydrogène pour l'oxygène dans l'eau. Celle-ci se trouve donc décomposée, et son hydrogène est mis à nu; mais, comme l'hydrogène isolé n'existe qu'à l'état gazeux, il se dégage de la liqueur avec effervescence, et peut être recueilli comme gaz.

Pour faire cette expérience, il suffit d'avoir un flacon garni d'un bouchon de liège, traversé par un tube de verre recourbé, ainsi qu'on le voit pl. I, fig. 7. Mais comme il est souvent très-commode de pouvoir ajouter l'acide sulfurique peu à peu, sans avoir besoin d'ôter le bouchon, ce qui permettrait à l'air atmosphérique de s'introduire dans le flacon, et de s'y mêler avec le gaz hydrogène, on fait passer à travers ce bouchon un autre tube droit, qui plonge dans la liqueur, et dont l'orifice supérieur est élargi en forme d'entonnoir. La fig. 8 A, pl. I, représente l'appareil entier. On verse l'acide peu à peu par l'entonnoir; il est clair qu'aucune portion de gaz ne peut s'échapper par le tube droit, puisque le liquide bouche son extrémité inférieure. Il convient que ce tube soit un peu large, et qu'il ait son orifice inférieur étroit, comme on le voit en B, fig. 8, afin que l'acide qu'on y fait couler n'entraîne point de bulles d'air, qui se mêleraient avec le gaz hydrogène.

L'eau et la portion vide du flacon contiennent, au commencement de l'expérience, de l'air atmosphérique, qui se mêle avec le gaz hydrogène, et en altère la pureté. C'est pourquoi, lorsqu'on a besoin d'obtenir le gaz très-pur, il ne faut pas recueillir les premières portions, qui entraînent avec elles l'air atmosphérique. Mais on peut se débarrasser de tout l'air contenu dans le flacon, en ayant soin, au commencement de l'expérience, de remplir d'eau celui-ci et le tube recourbé, de bien fermer l'orifice de ce dernier en mettant le doigt dessus, et de verser ensuite l'acide dans l'entonnoir. Le gaz hydrogène qui se dégage ne peut point sortir, mais refoule une partie du liquide par le tube droit, en se rassemblant à la partie supérieure du flacon, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que le quart au moins de la capacité du flacon soit rempli de gaz. On ouvre alors le tube recourbé, en bouchant le tube droit avec le doigt jusqu'à ce que l'autre soit débarrassé du liquide qui s'y trouve. Sans cette dernière précaution, le tube recourbé agirait comme un siphon, et attirerait l'air dans le flacon. Le dégagement du gaz a lieu ensuite sans obstacle.

La liqueur s'échauffe peu à peu pendant la dissolution du zinc, ce qui active beaucoup le dégagement du gaz. Un moment arrive enfin où l'eau du flacon est saturée de sulfate zincique, qui cristallise quand la liqueur vient à se refroidir. Lorsque la liqueur commence à devenir concentrée, ce n'est plus la peine d'y verser

de l'acide; il vaut mieux alors la changer contre un nouveau mélange d'eau pure et d'acide.

On peut recueillir le gaz hydrogène aussi bien sur l'eau que sur le mercure. Il n'est pur, jusqu'à un certain point, que quand on a employé du zinc distillé. Le zinc ordinaire du commerce, qui contient de l'arsenic et un peu de soufre, donne un gaz hydrogène mêlé d'arseniure trihydrique et de sulfide hydrique, qui lui communiquent une odeur fort désagréable. On reconnaît la présence de l'arsenic, en faisant passer le gaz à travers un tube de verre légèrement rougi sur un point; au bout d'une demi-heure, il se forme un enduit noir d'arsenic à une petite distance du point rouge. Quant au soufre, on en constate la présence en dirigeant le courant de gaz sur un morceau de toile imbibé de sous-acétate plombique étendu d'eau; ce linge devient d'abord jaunâtre, puis rouge, et enfin noir, à raison du sulfure de plomb qui se forme. On peut débarrasser le gaz hydrogène de ces mélanges, en lui faisant traverser d'abord un large tube, dans lequel se trouve du linge imbibé d'une dissolution de sublimé corrosif (chlorure mercurique), puis un second tube contenant un peu d'hydrate potassique. Le gaz arseniure trihydrique est absorbé dans le premier, et le gaz sulfide hydrique l'est dans le second.

Pour préparer le gaz hydrogène au moyen de l'acide sulfurique, on se sert quelquefois aussi du fer à la place du zinc. Mais le fer contient toujours du carbone; de manière que l'hydrogène ainsi obtenu est mêlé avec du carbure d'hydrogène, constituant une huile fétide très-volatile. Le fer en barres donne peu de cette huile; mais l'acier, et surtout la fonte, en fournissent tant, qu'on peut la recueillir en dirigeant le courant du gaz à travers de l'alcool, lequel ensuite se trouble quand on y ajoute de l'eau, et laisse déposer peu à peu le corps oléagineux.

Par la voie sèche on obtient du gaz hydrogène, en faisant passer la vapeur d'eau maintenue à l'ébullition dans un vase approprié, par exemple, dans une petite cornue, à travers un tube de fer rempli de tournure de fer forgé et chauffé au rouge à l'aide de charbons. Faute de tournure de fer, on peut employer aussi des pointes préalablement dépouillées, par l'acide hydro-chlorique, de la couche d'oxyde qui les enveloppe ordinairement; on enlève l'acide par le lavage à l'eau, et on dessèche les pointes de fer rapidement dans un endroit chaud. Cette méthode de prépa-

ration, toute désavantageuse qu'elle est, mérite notre attention, parce qu'elle nous donne une idée nette de la décomposition de l'eau en ses deux principes constituants, et que la température y remplace la présence d'un acide. Le tube dont on se sert peut être un tube de porcelaine, ou tout simplement un canon de fusil; on le place dans un fourneau oblong où on puisse le chauffer au rouge. Aux extrémités du canon sont adaptés, au moyen de bouchons de liège, une cornue à demi remplie d'eau et un tube propre à conduire les gaz. Dès que le tube est en pleine incandescence, on fait bouillir l'eau dans la cornue; la vapeur aqueuse, obligée de passer sur le fer rouge, se décompose en oxygène qui se combine avec le fer, et en hydrogène qui se dégage à l'état de gaz. Si l'on a pesé le fer avant l'expérience, et qu'on en détermine de nouveau le poids après l'oxydation, on trouve que son poids a augmenté d'une quantité qui est à celle du gaz hydrogène obtenu, dans le même rapport que l'oxygène et l'hydrogène contenus dans l'eau.

Le gaz hydrogène a les propriétés suivantes. Dans l'état de pureté parfaite, il n'exhale aucune odeur. C'est dans cet état qu'on l'obtient quand on arrose un amalgame de potassium et de mercure avec de l'eau; dans ce cas, le potassium s'oxyde aux dépens de l'oxygène contenu dans l'eau. Mais si l'on ajoute à l'eau, soit un acide, soit du sel ammoniac, qui accélère le dégagement du gaz, ce dernier acquiert sur-le-champ la même odeur que celle qu'il a quand on le prépare en faisant dissoudre dans des acides étendus du zinc distillé. Cette odeur ne peut donc point être inhérente au gaz hydrogène lui-même, et doit provenir des substances en dissolution.

D'après quelques pesées que j'ai faites en commun avec *Dulong*, la densité de l'hydrogène est de 0,0688 à 0,0689, celle de l'air étant prise pour unité. Auparavant on l'estimait à 0,073.

Le gaz hydrogène réfracte la lumière six fois et demie plus que ne fait l'air atmosphérique, ou, pour parler plus exactement, son pouvoir réfringent est à celui de l'air atmosphérique :: 6,61436 : 1,00000. Sa chaleur spécifique est égale à celle de l'air, quand on compare les deux gaz à volumes égaux; mais à poids égaux, celle du gaz hydrogène est à celle de l'air :: 14,535 : 1,000. Comparée à celle d'un poids égal d'eau, elle est :: 3,88 : 1,00.

Le poids atomique de l'hydrogène est 6,2398. On le désigne

par le symbole H. Mais l'hydrogène a une tendance prépondérante à se combiner par atomes doubles avec d'autres corps; et jusqu'à présent, on ne connaît d'une manière certaine aucun cas où il se combine en nombres impairs. Son poids atomique double est  $\equiv 12,4795$ ; il a pour symbole H.

Quelques chimistes, entre autres des chimistes anglais, prennent le double poids atomique de l'hydrogène pour unité, en se fondant sur les motifs suivants : 1° parce qu'ils regardent l'eau comme composée du même nombre d'atomes de l'un et de l'autre de ses éléments; 2° parce que le poids atomique de l'hydrogène est plus faible que celui de tous les corps connus; et 3° parce qu'ils présumant que les poids atomiques de tous les autres corps sont des multiples du poids atomique double de l'hydrogène. Un très-grand nombre de corps ont des poids atomiques approchant des multiples pareils; c'est ainsi qu'en prenant le poids du double atome d'hydrogène pour unité, on trouve que le poids atomique de l'oxygène est 8,013; voilà pourquoi les chimistes dont il s'agit prennent ce poids atomique égal à 8. Cependant, je ferai voir, en terminant la chimie inorganique, que l'expérience ne confirme pas la réalité de ces multiples, du moins aussi loin qu'il a été jusqu'ici possible de pousser l'exactitude de l'analyse chimique. De plus, le fait que tous les gaz simples permanents ont, à volumes égaux, sous une pression et à une température constantes, la même chaleur spécifique, paraît fournir une preuve que ces gaz doivent contenir aussi le même nombre d'atomes simples.

L'hydrogène peut s'enflammer et brûler, d'où résulte formation d'eau. Les expériences de *Despretz* ont appris qu'en brûlant il dégage assez de chaleur pour fondre 315,2 fois son propre poids de glace à la température de zéro. Lorsqu'on approche un corps enflammé de l'orifice d'un flacon plein de gaz hydrogène, celui-ci prend feu, et l'on voit sortir du flacon une flamme à peine visible pendant le jour. Cette flamme est blanche quand le gaz est parfaitement pur; autrement elle est tantôt bleuâtre, tantôt verte, etc. Si l'on mêle du gaz hydrogène avec de l'air atmosphérique, dans un flacon, et qu'on allume le mélange, il brûle tout à la fois, en produisant une petite détonation. Si l'on approche une bougie allumée de l'orifice du tube par lequel s'échappe un courant de gaz hydrogène, celui-ci prend feu, et brûle, à l'extrémité du tube, en donnant une petite flamme, qui répand une faible lueur.



Si l'on prend un tube de verre long de huit à douze pouces, sur une à deux lignes de diamètre, qu'on le tire en pointe déliée à l'un de ses bouts, que, par le moyen d'un bouchon de liège bien ajusté, on adapte son autre bout au col d'un flacon d'où se dégage du gaz hydrogène produit par un mélange de fer ou de zinc avec de l'acide sulfurique étendu, et qu'on enflamme ensuite le gaz à l'extrémité du tube (1), on entend un son fort distinct, semblable à celui d'un harmonica, lorsqu'on tient un petit cylindre en verre bien sec (comme dans la fig. 9, pl. I) au-dessus de l'ouverture du tube d'où le gaz se dégage; le son devient plus grave ou plus aigu suivant que le cylindre, qui, au besoin, peut être remplacé par un flacon long et étroit, est tenu plus bas ou plus haut. Ce cylindre n'a pas besoin d'être fermé à son extrémité supérieure; il suffit que l'ouverture ne soit pas trop large. On a désigné ce phénomène sous le nom d'*harmonica chimique*. La cause en a été longtemps inconnue ou mal interprétée. C'est dans ces derniers temps seulement que Faraday a prouvé, par des expériences intéressantes, que la production de ce son dépend d'une série de petites détonations, qui se succèdent avec assez de rapidité pour former un son continu. Quand la flamme commence à résonner, on la voit s'allonger, comme si un rapide courant d'air ascendant la repoussait de l'ouverture du tube. L'air alors se mêle avec le gaz, de telle sorte que quand le mélange arrive un peu plus haut, où la flamme brille, il brûle avec une petite détonation, absolument comme il arrive à la flamme d'un foyer quand on souffle fortement le feu, avec cette différence que le bruit qui naît alors est différent de celui qu'on observe dans le cas dont il s'agit ici. Une condition nécessaire à la réussite de cette expérience, c'est que l'ouverture du tube soit étroite, et le développement du gaz faible jusqu'à un certain point; car tant que ce dernier brûle avec une forte flamme, aucun son ne se fait entendre.

Si l'on mêle, dans un flacon, deux mesures de gaz hydrogène avec une mesure de gaz oxygène, et qu'on enflamme le mélange,

(1) Il est bon de faire observer qu'on ne doit pas mettre le feu au gaz sur-le-champ, parce qu'autrement l'air atmosphérique contenu dans le flacon et mêlé avec le gaz détermine une explosion qui lance violemment le tube au loin, et pourrait causer des accidents. C'est pourquoi il faut laisser le gaz se dégager pendant quelque temps avant de l'enflammer.

il se fait une forte détonation. Voilà pourquoi on a donné au mélange le nom d'*air détonant*. Il faut, dans cette expérience, que le flacon soit entouré d'une serviette, parce que souvent il arrive qu'il se brise, et que les éclats en sont lancés au loin avec violence. Si l'on introduit du gaz détonant dans une vessie garnie d'un robinet auquel est adapté un bout de tuyau de pipe de terre, on peut, en plongeant celui-ci dans une dissolution de savon, et en exprimant légèrement la vessie, produire des bulles qui s'élèvent dans l'air, en raison de la grande légèreté du gaz hydrogène qu'elles contiennent, et qui, lorsqu'on approche une bougie allumée, s'enflamment et brûlent avec une forte détonation. Si, en poussant le gaz dans l'eau de savon, on fait naître un grand nombre de petites bulles à la surface du liquide, et qu'on mette le feu à ces bulles, la détonation qui a lieu est assez bruyante pour se faire entendre à une grande distance. Il va sans dire que, dans cette expérience, on doit avoir soin de mettre l'ouverture du tuyau de pipe à l'abri de l'action du feu, sans quoi la vessie elle-même brûlerait.

Lorsqu'on ferme l'ouverture d'une vessie pleine de gaz détonant avec un bouchon de liège, et qu'on fait passer par ce bouchon deux tubes de verre, à travers lesquels on introduit dans la vessie deux fils d'acier enduits de cire ordinaire ou de cire à cacheter fondue, et recourbés inférieurement, de manière que leurs extrémités ne soient qu'à une demi-ligne ou une ligne de distance l'une de l'autre, comme on le voit dans la fig. 10, pl. I, on peut, avec le secours de l'étincelle électrique, enflammer le gaz, à une distance quelconque. On peut suspendre la vessie dans l'air, en l'attachant, par exemple, à un arbre, et conduire des fils de laiton déliés depuis les fils d'acier contenus dans les tubes de verre jusque dans la pièce où se trouve la machine électrique. Si l'on applique un de ces fils à l'armature extérieure d'une bouteille de Leyde chargée, et qu'avec l'autre on touche au bouton, la bouteille est déchargée par les fils de laiton, et une petite étincelle éclatant dans la vessie, entre les bouts des deux fils d'acier, enflamme instantanément le gaz, qui brûle avec une forte détonation. Il se produit alors une grande et éclatante gerbe de feu, du volume et de la forme de la vessie, ce qui offre un très-beau spectacle, surtout dans l'obscurité.

Il suffit même de la simple étincelle électrique pour enflammer

le gaz hydrogène. Le pistolet électrique, par exemple, nous en fournit la preuve. Cet instrument peut être tout simplement de bois, en forme de canon ou d'obusier, comme dans la fig. 11, pl. I. On établit dans son milieu deux fils de fer placés vis-à-vis l'un de l'autre, qui se terminent chacun à l'extérieur par une petite balle de plomb. Si l'on tient le doigt sur une de ces balles, et qu'on approche l'autre du conducteur d'une machine électrique ou du couvercle d'un électrophore, l'étincelle jaillit en dedans du canon entre les fils de fer. Pour remplir le canon de gaz, on le renverse sur le goulot d'un flacon contenant un mélange de limaille de fer et d'acide sulfurique étendu, d'où se dégage du gaz hydrogène, puis on le ferme rapidement avec un bouchon de liège. Quand alors on y fait passer l'étincelle électrique, le gaz s'enflamme, et chasse le bouchon avec une détonation accompagnée d'une petite flamme. Quelquefois la déflagration ne se fait pas, parce qu'en remplissant le canon on l'a laissé trop longtemps au-dessus du goulot du flacon, et qu'il ne contient par conséquent que du gaz hydrogène : il suffit alors de souffler un peu à l'ouverture; l'étincelle produit ensuite la détonation, parce qu'on a procuré de cette manière au gaz hydrogène l'oxygène nécessaire à sa combustion.

Un autre instrument servant à enflammer le gaz hydrogène au moyen de l'étincelle électrique, est la *lampe électrique*, dont je donnerai la description dans le dernier volume, à l'article *Lampe*.

Une expérience très-belle, qui prouve à la fois, et la facilité avec laquelle le gaz hydrogène brûle, et sa légèreté plus grande que celle de l'air, est la suivante : on prend une cloche de verre tubulée; on la remplit, sur l'eau, de gaz hydrogène, en ayant soin de la soulever peu à peu jusqu'à ce que son bord arrive au niveau du liquide; on ouvre la tubulure, et on met le feu au gaz : celui-ci brûle avec une flamme peu éclatante, qui sort par l'ouverture. Si alors on enlève la cloche de dessus l'eau, de manière que l'air y ait accès, le gaz hydrogène se trouve chassé par l'orifice supérieur, et brûle avec une flamme de cinq à six et huit pouces de hauteur, qui, au bout de quelques instants, s'éteint avec détonation, sans que la cloche en soit endommagée. La détonation finale tient à ce que l'air, en expulsant le gaz hydrogène, se mêle peu à peu avec sa couche inférieure, et produit ainsi une espèce d'air détonant, qui s'enflamme quand il s'approche de la

flamme, et brûle alors tout à la fois. Le bruit qui se fait entendre dans toutes ces expériences, dépend de ce que l'eau provenant de la combustion des deux gaz, s'échauffe, se dilate, de manière à occuper beaucoup plus de volume que n'en avaient ces gaz, mais se refroidit également à l'instant même, et donne ainsi lieu à un vide dans lequel l'air se précipite avec impétuosité. Ce bruit est donc produit absolument de la même manière que celui qui se fait entendre lorsqu'on enlève tout à coup le couvercle d'un étui à épingles bien confectionné.

De même qu'on fait brûler du gaz hydrogène dans l'air ou dans le gaz oxygène, on peut aussi faire brûler l'air ou le gaz oxygène dans le gaz hydrogène. On remplit un flacon un peu volumineux avec du gaz hydrogène; on le retire de la cuve avec l'ouverture tournée vers le bas, et on y enflamme le gaz, qui continue alors de brûler en formant une espèce de disque enflammé. Tout étant ainsi disposé, on introduit dans le flacon un tube de verre par lequel on fait sortir de l'air ou du gaz oxygène, à l'aide d'une légère pression; ce tube doit être muni, à un certain point, d'un bouchon par lequel on puisse fermer l'orifice du flacon sans frottement. Le gaz oxygène ou l'air prend alors feu par le contact avec la flamme qui se trouve à l'ouverture du flacon renversé, et lorsqu'on élève le tube dans le flacon, le gaz continue de brûler tout à fait comme le gaz hydrogène brûle dans l'air ou le gaz oxygène. Le bouchon éteint la flamme à l'ouverture du flacon; mais il ne doit pas fermer assez pour s'opposer à la sortie d'une partie du gaz, quand celui-ci est chauffé par la flamme de l'orifice. A la vérité, cette expérience prouve seulement qu'il y a production de feu ou de flamme à la surface où les gaz sont en contact, n'importe lequel des deux gaz soit conduit dans l'autre.

On a trouvé qu'en comprimant de l'air détonant (par exemple, avec la pompe foulante d'un fusil à vent), il se dégagait tant de chaleur, que le gaz s'enflammait, brûlait avec détonation, et brisait le vase. Mais si l'on opère la compression avec lenteur, de manière que l'appareil de refoulement puisse se refroidir lorsqu'il commence à devenir chaud, et principalement si l'on introduit d'abord l'hydrogène, on parvient à comprimer sans danger les deux gaz. D'après les expériences de *Lenz*, le mélange supporte, sans danger d'inflammation, une pression de 100 atmosphères, et d'après les essais de *Degen*, on peut même aller jusqu'à 160 atmos-

phères, sans que le mélange s'enflamme par la seule pression. Cette circonstance a donné lieu à la découverte d'un instrument de chimie extrêmement remarquable, le *chalumeau de Newmann*, qui sera décrit dans le dernier volume, à l'article *Gazomètre*. Le gaz détonant, qui se trouve comprimé dans cet instrument, peut en sortir par un tube très-mince, et être enflammé à l'orifice; là, il continue à brûler en produisant la plus grande chaleur à laquelle nous puissions donner lieu par des moyens artificiels; de sorte que presque tous les corps qu'on place au foyer de la flamme entrent en fusion ou se volatilisent. Quand le tube est assez mince et étroit, et surtout quand le gaz n'y arrive qu'après avoir traversé un tuyau plus large, rempli, jusqu'à la longueur d'un pouce, de rondelles faites d'un tissu métallique très-fin, la combustion ne saurait s'opérer dans un sens rétrograde, parce que les métaux refroidissent assez le gaz pour que l'expérience n'offre pas le moindre danger; mais lorsqu'on néglige ces précautions, le réservoir du gaz peut se briser avec une détonation terrible et exposer la vie de l'expérimentateur.

Lorsqu'on a du gaz oxygène et du gaz hydrogène dans des réservoirs séparés, et munis de tubes qui conduisent les gaz dans les proportions convenables et de manière qu'ils se mêlent au sortir, ce mélange gazeux produit, quand on l'allume, une flamme dont la lumière est très-faible, mais dont la température est extrêmement élevée. Cette flamme étant dirigée sur un morceau de chaux conique dont la pointe se trouve tournée vers elle, la chaux acquiert tant d'éclat, que l'œil ne peut supporter la lumière ainsi produite, qui, d'après l'inventeur, a reçu le nom de *lumière de Drummond*. Celui-ci la recommandait pour donner des signaux sur mer, car cette lumière est visible pendant la nuit à des distances extrêmement grandes. Plus tard on s'en est servi comme moyen d'éclairage pour les microscopes à gaz qui servent partout à des expériences publiques, et ont fait généralement connaître les effets de cette lumière.

Mais la chaleur n'exerce pas seule de l'influence sur la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène; ainsi que je l'ai déjà dit, plusieurs corps solides, en vertu de leur action catalytique, jouissent de la propriété de déterminer cette combinaison. Je vais ici communiquer les expériences qui ont été recueillies à ce sujet,

quoique plusieurs des corps doués de cette action catalytique n'aient pas encore été décrits.

Nous avons vu que le platine possède cette propriété à un très-haut degré, quand il se trouve dans un état de grande division ; mais sous la forme compacte dans laquelle on l'obtient par la fusion, il en jouit beaucoup moins. Si l'on fait, par exemple, arriver du gaz hydrogène sur un fil de platine au contact de l'air, la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air ne s'opère pas ; mais si l'on soumet le fil à une température de 50° seulement, la chaleur provenant de la combinaison des deux gaz à sa surface, suffit pour le rendre incandescent en peu d'instant. A la fin, le gaz s'enflamme, et alors le fil refroidit, parce que le dégagement de chaleur a lieu immédiatement dans la flamme du gaz.

Lorsqu'au contraire le platine se trouve dans cet état de division dans lequel on l'obtient en calcinant doucement le sel platinique ammoniacal, c'est-à-dire, sous forme de *platine en éponge*, ou lorsqu'on le précipite de sa dissolution par réduction, au moyen du zinc, son action catalytique sur le gaz hydrogène se manifeste même à un grand nombre de degrés au-dessous du point de congélation. Pour s'en convaincre, il suffit de tenir, avec une petite pince, une faible portion de platine en éponge sous l'ouverture d'un tube par lequel s'écoule du gaz hydrogène ; on voit alors que le platine devient instantanément rouge, et qu'un moment après le gaz s'enflamme à l'orifice du tube. Si l'on fait arriver du gaz hydrogène dans un vase de verre, au fond duquel se trouve un peu de platine en éponge, ce dernier entre en ignition, et les parois du vase se couvrent de vapeur condensée, provenant de l'eau qui s'est formée. Exposé à l'air, le platine en éponge perd peu à peu sa force catalytique, qui peut même disparaître entièrement. Cet effet paraît tenir à ce qu'en vertu de cette même force, le platine condense à sa surface les corps étrangers suspendus dans l'air ; ainsi, dans une chambre dont l'air est mêlé de fumée, le platine en éponge perd en quelques heures toute son action ; mais on la lui rend, soit en calcinant le platine doucement, pour brûler les substances étrangères qui le couvrent, soit en le lavant avec de l'acide nitrique ou avec de l'ammoniaque pour dissoudre ces matières étrangères et les enlever. Ces faits sont connus de tout le monde depuis qu'on se sert du briquet de

platine. (Voyez, dans le dernier volume, l'article *Lampe électrique.*)

Ici il se présente cependant une circonstance remarquable qui a été observée par *Faraday*, c'est que le gaz hydrogène dégagé par la voie sèche ne se combine pas avec l'oxygène sous l'influence du platine, quoiqu'il puisse être enflammé, soit par l'étincelle électrique, soit par un corps enflammé. Cette différence entre le gaz préparé par la voie sèche et celui obtenu par la voie humide, conduit à penser qu'il existe deux modifications allotropiques de ce gaz.

La propriété de déterminer la combinaison du gaz hydrogène avec le gaz oxygène n'appartient point exclusivement au platine, mais ce métal paraît la posséder à un plus haut degré qu'aucun autre corps. *Thénard et Dulong* ont fait voir que les métaux appelés palladium, rhodium et iridium, jouissent de la propriété catalytique presque au même degré que le platine, et que leurs oxydes conservent à cet égard la propriété des métaux, seulement avec cette différence dans la réaction, que l'oxyde étant exposé au courant du gaz hydrogène, celui-ci s'unit d'abord, avec dégagement de lumière, à l'oxygène de l'oxyde, de manière à réduire ce dernier à l'état métallique; et si le gaz hydrogène est mêlé d'oxygène, la combinaison des deux gaz a lieu, suivant les circonstances, soit lentement et avec une faible ignition, soit subitement et avec explosion. D'après les mêmes chimistes, cette propriété est moins prononcée dans d'autres métaux, tels que l'or, le nickel et l'osmium; ces métaux déterminent la combinaison des deux gaz ou à la température ordinaire de l'air, sans rougir, ou ils ont besoin d'être chauffés jusqu'à un certain degré, pour donner lieu à cet effet, qui se produit alors avec énergie. D'autres corps solides non métalliques, par exemple, le charbon, la pierre ponce, le cristal de roche, la porcelaine, le verre, ont aussi la propriété de déterminer la combinaison du gaz oxygène avec le gaz hydrogène à une température voisine de  $+ 350$  degrés; mais ils déterminent cette combinaison sans devenir incandescents, et sans que le mélange gazeux s'enflamme. Quand on veut les faire servir à cet usage, il faut les réduire en poudre, et plus la poudre est rude au toucher, plus il se forme d'eau, toutes choses égales d'ailleurs. Les corps liquides, le mercure, par exemple, ne paraissent pas avoir la propriété catalytique à des tempé-

ratures au-dessous de  $+350$  degrés. Cette grande inflammabilité de l'hydrogène par le contact de certains corps solides, est partagée par tous les autres gaz combustibles ; mais aucun de ces gaz sur lesquels on en a fait jusqu'à présent l'expérience, ne produit le phénomène avec autant de facilité que le gaz hydrogène. Il est même des corps combustibles solides qui, par un mélange intime avec d'autres corps moins combustibles, semblent acquérir un degré de combustibilité supérieur à celui qu'ils ont, quand ils sont exempts de tout mélange étranger (1).

(1) Cette matière est d'un si haut intérêt, que je crois devoir rapporter les résultats plus spéciaux des excellentes recherches de *Thénard* et *Dulong* à ce sujet. Avec le gaz hydrogène seul il n'y a point élévation de température, et si ce gaz n'est mêlé que d'une petite quantité d'oxygène, la température du platine s'élève bien, il se forme de l'eau, mais le gaz ne s'enflamme pas. Si l'on soumet l'éponge de platine à l'action de la chaleur blanche très-intense, ce qui la rend plus compacte, elle perd la faculté de devenir rouge par le gaz hydrogène; cependant elle n'en détermine pas moins la formation d'eau, quoique lentement et sans s'échauffer. Cette propriété ne dépend pas uniquement de la division du métal; elle tient encore à un certain état de sa surface, qui se détruit peu à peu par l'exposition à l'air. Pour approfondir ce point, *Thénard* et *Dulong* ont examiné la manière dont se comporte le platine sous diverses formes. Un fil de platine d'un vingtième de millimètre de diamètre, et tourné en une spirale de cent tours, n'exerça, au moment où il venait d'être préparé, aucune action sur un courant de gaz hydrogène, à la température ordinaire de l'atmosphère; mais à  $+300$  degrés il détermina l'oxydation de ce gaz. Lorsqu'au contraire on l'avait fait rougir plusieurs fois de suite, en ayant soin de le laisser refroidir chaque fois, le fil était devenu propre à commencer à agir sur le gaz de  $+50$  degrés jusqu'à  $+60$ ; si alors on le plongeait dans l'acide nitrique, qu'on le lavât dans de l'eau et qu'on le fit sécher à une température de  $+500$  degrés, il acquérait le pouvoir de s'échauffer dans un courant de gaz hydrogène, et devenait même rouge si ce courant était fort. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique agissaient de la même manière, mais plus faiblement. Le fil ne conservait cette propriété que pendant quelques heures à l'air libre, mais il la gardait pendant vingt-quatre dans un vase clos. La nature du vase n'exerçait aucune influence à cet égard. Le fil perdait sa propriété dans l'espace de cinq minutes, lorsqu'après l'avoir fixé à une tige de laque on le plongeait dans du mercure isolé. Cette propriété était de même détruite par un fort courant d'air atmosphérique sec ou humide, de gaz oxygène, de gaz hydrogène ou de gaz acide carbonique. La potasse, la soude et l'ammoniaque n'enlevaient pas cette propriété. Elles la faisaient même reparaitre dans un fil qui l'avait plusieurs fois acquise et perdue par les traitements dont il vient d'être parlé. La limaille de platine, obtenue avec une lime de médiocre finesse, avait, au moment de sa préparation, la propriété d'agir immédiatement sur le courant de gaz hydrogène; mais cette propriété allait toujours en diminuant, et cessait tout à fait au bout d'une heure ou de quelques heures. Une légère incandescence, ou mieux encore le traitement par l'acide nitrique, la ranimait, et la limaille tenue dans un vase clos la conservait ensuite pendant plusieurs jours. La limaille de platine préparée sous l'eau n'exerçait aucune action. Des feuilles très-minces de platine (semblables à celles de l'or battu) jouissaient, dans les premiers moments de leur fabrication, de la propriété d'agir sur le gaz hydrogène à



L'hydrogène peut se combiner avec l'oxygène dans deux proportions différentes. Son premier oxyde constitue l'eau, qui est composée de deux volumes ou atomes d'hydrogène, et d'un volume ou atome d'oxygène, ou de 88,91 parties d'oxygène et 11,09 d'hydrogène, en poids. Le second oxyde appartient à la classe des suroxydes : il est composé d'un volume d'hydrogène et d'un volume d'oxygène, ou de 94,13 parties d'oxygène et 5,87 d'hydrogène, en poids. Je les décrirai l'un et l'autre à l'article *Eau*.

La densité peu considérable du gaz hydrogène a fourni l'occasion de faire des essais sur la navigation dans l'air, c'est-à-dire, des expériences aéronautiques. On se borna longtemps à lancer en l'air des bulles de savon remplies de gaz hydrogène, lorsqu'enfin les frères *Étienne* et *Joseph Montgolfier*, propriétaires d'un

la température ordinaire de l'atmosphère, mais elles la perdaient dans l'espace de quelques minutes. Elles la recouvraient à un haut degré, quand on les faisait rougir dans un creuset couvert, et la conservaient ensuite pendant plus de vingt-quatre heures lorsqu'on les renfermait dans un vase clos; mais, si on les laissait à l'air, elles la perdaient en même temps que s'éffaçaient les plis produits par le soulèvement dans le creuset, et un nouveau chiffonnement ne la faisait pas renaître. L'éponge de platine conservait plus longtemps cette propriété à l'air que le métal sous les formes précédentes; on en doit vraisemblablement chercher la cause dans sa texture, qui préserve les parties internes de l'influence de l'air. Une incandescence légère, ou le traitement par l'acide nitrique, la rétablissaient quand elle avait été détruite. L'imbibition avec de l'eau, l'insufflation des vapeurs aqueuses n'affaiblissaient pas son pouvoir catalytique, et l'insufflation d'un air humide ne le diminuait pas plus que celle d'un air sec. La poudre de platine, obtenue au moyen du chlorure platinique ammoniacal pulvérisé avec du sel commun avant d'être soumis à la calcination, possédait cette propriété au même degré que le platine en éponge; la poudre de platine précipitée d'une dissolution au moyen du zinc, en jouissait à un plus haut point, et la conservait d'une manière plus constante qu'aucune autre préparation de platine. Le *palladium*, le *rhodium* et *l'iridium*, traités de la même manière que le platine, déployaient absolument la même faculté. Le *nickel* obtenu en calcinant l'oxalate niccolique dans une cornue, déterminait également, à la température ordinaire de l'atmosphère, la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, mais lentement et sans devenir incandescent, ce que *Dobereiner* avait observé aussi de son côté. Parmi les autres substances que *Thénard* et *Dulong* essayèrent, il ne s'en trouva aucune qui agit à la température ordinaire de l'air, mais il y en eut beaucoup qui agissaient à des températures plus élevées. L'or précipité de sa dissolution par le zinc et séché à la température ordinaire de l'air, déterminait la combustion de l'hydrogène à +120 degrés; quand on le faisait préalablement rougir un peu au feu, il agissait à +55 degrés. L'osmium exerçait cette action de +40 degrés jusqu'à +50; l'argent précipité par le zinc et calciné légèrement, à +150 degrés; l'or en feuilles minces, à +280, et à l'état de feuilles d'or battu ordinaire, à +260; l'argent en feuilles n'agissait pas sensiblement à +350 degrés. Les deux chimistes nommés n'ont pas poursuivi leurs expériences au delà de cette température.

moulin à papier près d'Annonay, en France, réussirent, par le moyen de l'air échauffé, à faire élever une petite machine aérostatique dans les airs; mais ils attribuaient l'ascension du ballon moins à l'air échauffé, et devenu par là spécifiquement moins lourd, qu'à un gaz particulier et plus léger, qu'ils supposaient provenir de la combustion de la laine cardée jointe par eux aux substances combustibles dont ils se servaient. Le premier ballon rempli de gaz hydrogène fut lancé par *Charles*, à Paris; et les premiers qui eurent la hardiesse de se risquer dans une si frêle machine furent *Pilâtre de Rozier* et le marquis d'*Arlande*. Depuis lors, cette expérience physico-chimique a été répétée dans presque toutes les contrées de l'Europe. Les ballons qui servent d'aérostats sont faits avec du taffetas, que l'on taille d'abord convenablement; après quoi on le couvre d'un vernis préparé avec de l'huile de lin et de la glu cuites ensemble, puis étendues de térébenthine. On réunit ensuite les divers morceaux par de fortes coutures, que l'on enduit aussitôt du même vernis. Le plus petit ballon que l'on puisse élever dans les airs doit avoir trois pieds et quatre lignes de diamètre. On peut faire avec du papier à lettre un ballon de neuf pouces et deux lignes de diamètre, qui soit susceptible de s'enlever; mais il ne tarde pas à retomber, parce que le gaz s'échappe aisément à travers le papier. La baudruche est la substance qui convient le mieux pour les ballons destinés à des expériences en petit; mais ces ballons doivent avoir au moins six pouces et plus de diamètre.

Un ballon ne peut commencer à s'élever que quand il a acquis assez de volume pour que le gaz qu'il renferme et l'étoffe employée à sa fabrication pèsent, pris ensemble, moins que ne pèse un volume égal d'air atmosphérique. Ainsi, par exemple, un petit aérostat en baudruche de six pouces de diamètre, pèse environ 35 à 36 grains, et le gaz qu'il contient en pèse 5; son poids absolu s'élève donc à 41 grains quand il est rempli. Or, le volume d'air atmosphérique qui répond à ces 5 grains de gaz hydrogène, plus l'enveloppe destinée à les contenir, pèse 50 à 51 grains; par conséquent, le petit aérostat étant plus léger que l'air de 10 grains, doit pouvoir s'élever et même soutenir déjà une charge de quelques grains. Plus le ballon devient volumineux, plus aussi le poids de l'étoffe diminue relativement au gaz qu'elle renferme, et plus on peut rendre pesants les fardeaux qu'on attache

à la machine. Un ballon de 20 pieds de diamètre a assez de capacité pour recevoir 4190 pieds cubes de gaz hydrogène; et indépendamment de l'étoffe, il porte encore 255 livres, y compris le poids des cordes et de la nacelle. A 30 pieds de diamètre, il renferme 14142 pieds cubes de gaz et porte 928 livres. On compte, pour chaque pied cube de gaz, une dépense de six onces de fer, six onces d'acide sulfurique et trente onces d'eau. Le dégagement du gaz se fait dans de grands tonneaux, d'où il est conduit, par des tuyaux en fer blanc, dans un réservoir commun rempli d'eau, sous une tonne renversée, ainsi que le représente la fig. 12, pl. I. L'eau sert à débarrasser le gaz des impuretés qu'il entraîne avec lui, et à empêcher que, si une tonne venait par hasard à s'ouvrir, il ne sortît rien des autres. On le fait ensuite passer du tonneau renversé dans un ballon, qui doit avoir été préalablement bien purgé d'air atmosphérique. Quand on veut faire de gros ballons, il faut seize à vingt tonnes semblables, surtout si l'on est obligé de conduire l'opération avec rapidité; mais alors on éprouve nécessairement une perte considérable. On emploie ordinairement des clous pour être dissous dans l'acide; mais le gaz obtenu de cette manière est très-lourd, et rarement six à huit fois plus léger que l'air atmosphérique. Récemment *Green* s'est servi avec avantage, pour la construction des aérostats, du gaz que l'on obtient en distillant le charbon de terre pour l'éclairage. Un ballon de trois pieds de diamètre, rempli de ce gaz, était plus léger de onze onces que l'air atmosphérique. Rempli de gaz hydrogène, préparé d'après le procédé décrit plus haut, le ballon était de dix-sept onces plus léger que l'air; mais les frais pour le remplir furent vingt fois plus considérables.

Le gaz hydrogène étant lui-même combustible, ne peut entretenir ni la combustion des autres corps combustibles, ni la respiration des animaux. Une allumette en ignition qu'on y plonge s'éteint sur-le-champ. Un animal qu'on y renferme ne meurt pas tout de suite; mais son sang n'éprouvant plus, pendant la respiration, le changement que l'air atmosphérique lui fait subir, l'animal ne tarde pas à éprouver du malaise et à succomber. Si on le retire avant que tout signe de vie soit éteint en lui; on peut le ranimer, surtout en lui faisant respirer du gaz oxygène pur. Une atmosphère composée de gaz oxygène et de gaz hydrogène substitué au gaz nitrogène, rend, au bout de quelque temps, lourd et

comme engourdi, mais ne produit pas d'autres signes de malaise. *Allen et Pepys* ont vu des cochons d'Inde qu'on avait laissés au milieu d'une pareille atmosphère, finir par tomber dans un sommeil profond. On a des exemples d'hommes qui, après avoir respiré pendant longtemps un mélange de gaz hydrogène et d'air atmosphérique, se trouvaient pris chaque fois de sommeil. Si le gaz hydrogène n'est pas pur, si, par exemple, il est chargé de carbone ou de soufre, les animaux y périssent à l'instant même, et rien ne peut plus ensuite les rappeler à la vie. L'homme peut, sans inconvénient, respirer du gaz hydrogène pendant longtemps, surtout lorsque ce gaz contient un peu d'air atmosphérique.

Le gaz hydrogène est employé dans la construction des aérostats et des lampes électriques. On s'en sert souvent dans les expériences de chimie, soit pour chauffer des corps qui s'altéreraient à l'air, soit pour séparer quelques corps solides de leur combinaison avec l'oxygène, le soufre, le chlore, etc. A cet effet, on chauffe ces corps dans un courant de gaz hydrogène : l'hydrogène se combine avec l'oxygène, le soufre ou le chlore, et produit un composé volatil qui se dégage, tandis que les corps auparavant combinés avec ceux-là restent à l'état de pureté. Ces expériences sont fort simples. On prend un morceau de tube de baromètre, dont on souffle la partie moyenne en boule, à la lampe de l'émailleur, et l'on met dans cette boule le corps qu'on veut chauffer dans l'hydrogène. Ce tube est ensuite hermétiquement fixé, par le moyen d'un tube en caoutchouc, au tube de dégagement du flacon dont j'ai donné la description plus haut (voyez l'article *Tube* dans l'Appendice). Dès que l'appareil est purgé d'air et rempli de gaz hydrogène, on place une lampe à esprit-de-vin au-dessous de cette boule pour l'échauffer. Quelquefois il est nécessaire d'avoir du gaz bien sec; dans ce cas, on commence par lui faire traverser un tube contenant du chlorure calcique fondu et grossièrement concassé. L'eau contenue dans le gaz est absorbée avidement par ce sel. Lorsqu'on se sert d'hydrate potassique pour enlever le sulfide hydrique, il dessèche en même temps le gaz, qu'on n'a plus besoin de faire passer sur du chlorure calcique. L'appareil est représenté pl. I, fig. 13. *a* est le flacon d'où le gaz se dégage et dont le tube, destiné à conduire le gaz, n'a pas besoin d'être long; *bb* sont des tubes de caoutchouc, qui servent à réunir hermétique-

ment les deux tubes de verre, et diminuent, étant très-flexibles, la fragilité de l'appareil; *c* est le tube chargé de chlorure calcique ou d'hydrate potassique; *d* le tube renflé en boule dans son milieu, et *e* une lampe à esprit-de-vin simple, placée sur un support qu'on peut à volonté allonger ou raccourcir.

### III. NITROGÈNE.

Le nitrogène est dans le même cas que l'oxygène et l'hydrogène : on ne peut l'obtenir que sous forme de gaz. Dans cet état, il constitue près des quatre cinquièmes de notre atmosphère. Il entre d'ailleurs dans la composition de quelques minéraux, de plusieurs végétaux et de la plupart des substances animales.

Le nitrogène est le radical de l'acide nitrique, dont le nom dérive du nitre, sel d'où on le retire. Voilà pourquoi on appelle *nitrogène* (corps qui engendre le nitre) le gaz qui fait l'objet de cet article. Beaucoup de chimistes l'appellent *azote*, de ζωή, vie, et de α privatif, parce qu'il ne peut entretenir la vie quand on le respire seul et sans mélange d'oxygène.

On peut extraire le nitrogène de l'atmosphère, ou le dégager des corps, soit solides, soit liquides, dans la composition desquels il entre.

Pour le retirer de l'air atmosphérique, il faut absorber le gaz oxygène de ce dernier. Le procédé par lequel on y arrive le plus facilement, consiste à agiter une certaine quantité d'air avec une dissolution de sulfure potassique, jusqu'à ce qu'il ait perdu une partie de son volume, et à faire passer le résidu dans un autre vase, où on l'agite avec de l'eau de chaux, pour le débarrasser d'un peu de sulfide hydrique.

Un autre mode de préparation consiste à fixer dans un flacon de verre une feuille de cuivre polie et roulée sur elle-même, que l'on arrose avec de l'acide sulfurique; après quoi on renverse le flacon et on en place l'orifice sous l'eau. Le cuivre s'oxyde alors aux dépens de l'air, son affinité pour l'oxygène se trouvant augmentée par la tendance que possède l'acide sulfurique à s'unir avec l'oxyde cuivrique pour produire du sulfate cuivrique. Si la surface métallique n'est pas trop petite relativement à la quantité d'air contenue dans le flacon, quelques heures suffisent, d'après *Gay-Lussac*, pour priver l'air de tout l'oxygène. L'expérience

réussit encore mieux quand on remplit le flacon de tournure de cuivre, qu'on humecte ensuite avec l'acide; l'air se trouve alors en contact avec le métal dans toutes les parties du flacon.

Par la voie sèche, on peut obtenir le gaz nitrogène très-facilement et en abondance, au moyen de l'air atmosphérique, en faisant passer celui-ci à travers un tube de fer ou de porcelaine rempli d'un corps combustible et chauffé au rouge; l'oxygène se combine alors avec ce dernier. A cet effet, on fait sortir l'air d'un gazomètre à l'aide d'une pression exercée par l'eau, et on le conduit, avant qu'il n'arrive dans le tube chauffé, à travers un autre tube, long de 10 à 12 pouces, et rempli de petits morceaux de potasse caustique, destinée à le priver d'humidité et de gaz acide carbonique. De l'extrémité opposée du tube incandescent, le gaz nitrogène arrive, à travers l'eau ou le mercure, dans le vase où il doit être recueilli. Le tube est chauffé à l'aide de charbons dans un fourneau oblong (pl. I, fig. 16); il doit avoir assez de longueur pour que ses deux extrémités, placées hors du fourneau, ne s'échauffent pas trop et permettent ainsi d'y adapter, par des bouchons, les tubes qui conduisent les gaz.

Plusieurs substances peuvent servir à l'absorption de l'oxygène de l'air. Le moyen le moins dispendieux consiste à faire un mélange de chaux caustique en poudre grossière et de soufre, et à le faire fondre dans un creuset couvert, qu'on finit par chauffer au rouge. Après le refroidissement, on en retire une masse composée d'une petite quantité de sulfate calcique, mêlé avec beaucoup de sulfure. On l'introduit dans le tube, par lequel on fait ensuite passer l'air, après l'avoir chauffé jusqu'au rouge : le sulfure calcique absorbe l'oxygène en passant à l'état de sulfate. La tournure de cuivre est aussi très-propre à cet usage, de même que celle de fer forgé; mais cette dernière donne du gaz nitrogène, mêlé avec une petite quantité de gaz oxyde carbonique, provenant du charbon contenu dans tout fer forgé.

*Brunner* a fait connaître un mode de préparation très-propre à être employé dans des leçons de chimie. On humecte de l'asbeste avec une forte dissolution de nitrate ferrique, puis on l'entoure soigneusement d'oxyde ferrique, de sorte que chaque filament d'asbeste en soit couvert. Dans cet état, on le sèche et on le place dans la boule d'un tube de verre, pl. I, fig. 13, où on le chauffe jusqu'au rouge à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin à mèche cy-

lindrique. L'acide nitrique ayant ainsi été chassé, on fait passer le gaz hydrogène, qui réduit l'oxyde ferrique à l'état de fer, ainsi qu'il a été dit à l'histoire de l'hydrogène. Aussitôt qu'on s'aperçoit qu'il ne se forme plus de vapeur aqueuse, on laisse refroidir le fer, sans arrêter le courant de gaz hydrogène. Après le refroidissement de la boule, on en fait sortir le gaz par aspiration et on la chauffe jusqu'au rouge à la lampe à esprit-de-vin, pendant qu'on y fait lentement passer de l'air atmosphérique privé d'humidité et de gaz acide carbonique, au moyen de la potasse caustique; le fer s'oxyde alors de nouveau, de sorte qu'il ne sort de la boule que du gaz nitrogène. L'emploi de l'asbeste a pour but de répandre le fer sur une grande surface, afin que l'air soit obligé de s'infiltrer à travers une masse de fer poreuse, et que toutes ses parties soient exposées à l'action du métal. Dans quelques minutes on peut se procurer, par ce moyen, de 50 à 100 pouces cubes de gaz nitrogène. Si l'on réduit ensuite l'oxyde ferrique par le gaz hydrogène, la même boule peut servir continuellement à cet usage.

Le mode de préparation par la voie humide, qui jusqu'à présent a été le plus fréquemment employé, consiste à faire passer un courant de chlore gazeux dans de l'ammoniaque caustique liquide (composée d'hydrogène et de nitrogène). Le chlore s'unit à l'hydrogène, et produit un acide qui, se combinant ensuite avec une partie de l'ammoniaque, constitue un sel qu'on appelle chlorure ammonique ou sel ammoniac. Le nitrogène, au contraire, qui se trouve séparé de l'hydrogène, prend la forme de gaz, et se dégage du liquide avec une sorte d'effervescence. On peut le recueillir en le faisant passer, à l'aide d'un tube de verre, dans un flacon rempli d'eau ou de mercure. Lorsque l'ammoniaque caustique liquide est concentrée et le chlore gazeux pur, on voit souvent les bulles de ce dernier décomposer l'ammoniaque avec dégagement de lumière, et produire de petites explosions dans l'intérieur même de la liqueur; mais cet effet, qu'on peut d'ailleurs prévenir en étendant l'ammoniaque avec de l'eau, ne présente pas le moindre danger. Il faut, dans cette expérience, que l'ammoniaque soit toujours en excès; sans quoi, lorsqu'elle aurait été convertie tout entière en sel ammoniac, le nitrogène se combinerait à son tour avec le chlore, d'où résulterait un corps fort dangereux à manier, et que je décrirai à l'article *Chlore*.

On peut encore obtenir du gaz nitrogène en assez grande quantité et exempt de tout mélange étranger, en chauffant jusqu'à l'ébullition du nitrite ammonique dissous dans l'eau. Traité de cette manière, le sel se décompose et se convertit en eau et gaz nitrogène.

*Soubéiran* indique le procédé suivant, comme étant le moins dispendieux pour se procurer du gaz nitrogène. Dans un petit appareil semblable à celui que représente la pl. I, fig. 1, on chauffe un mélange intime de deux parties de nitre et une de sel ammoniac, après quoi on fait chauffer le mélange. Les deux sels se décomposent réciproquement : l'ammonium de l'un se décompose ; son hydrogène produit de l'eau, en s'oxydant aux dépens de la potasse et de l'acide nitrique de l'autre sel, tandis que le nitrogène, provenant tant de l'acide que de l'ammoniaque, est mis en liberté, et que le chlore, s'unissant au potassium réduit, donne naissance à du chlorure potassique. Le gaz nitrogène qui se dégage dans cette opération est mêlé avec du gaz chlore, avec du gaz acide hydrochlorique et de l'acide nitreux, dont on le purge aisément en l'agitant avec un mélange d'eau et de chaux éteinte (lait de chaux).

Le gaz nitrogène est difficile à reconnaître, parce qu'il n'a pas de caractères bien tranchés qui le distinguent de certains autres gaz : il ne peut donc être reconnu que par des caractères négatifs, c'est-à-dire, par les propriétés dont il est dépourvu.

Ce gaz est incolore, inodore, et plus léger que l'air atmosphérique ; sa densité est de 0,976, d'après une pesée que nous avons faite, *Dulong* et moi ; *Dumas* et *Boussingault* l'ont trouvée de 0,970 à 0,974, d'où ils ont tiré la moyenne de 0,972. Son pouvoir réfringent est à celui de l'air :: 1,03408 : 1,000, et sa réfraction absolue de 0,000590436, selon *Biot*. Sa chaleur spécifique est égale à celle d'un pareil volume d'air ; mais, quand on opère sur des poids égaux, elle est à celle de l'air dans le rapport de 1,0247 : 1000, et à celle de l'eau = 0,2733.

Le poids atomique du nitrogène, calculé d'après les poids spécifiques des deux gaz, tels qu'ils ont été déterminés par *Dulong* et moi, est = 88,518, et d'après les résultats de *Dumas* et *Boussingault* = 87,908 ; en comparant la pesée du gaz oxygène faite par *Wrede* avec celle du gaz nitrogène faite par *Dulong* et moi, on obtient 88,31, et d'après la pesée du gaz oxygène par *Wrede* et



celle du gaz nitrogène par *Dumas* et *Boussingault*, 87,948. Ces données établissent les limites en dedans desquelles le nombre exact du poids atomique du nitrogène reste à déterminer. Le nitrogène a la même tendance que l'hydrogène à se combiner par atomes doubles avec d'autres corps. Son atome double, N, ou son équivalent, est exprimé par le nombre double 175,82, en supposant que, parmi les nombres que nous venons de citer, 87,91 approche le plus de la vérité. Jusqu'à présent nous avons admis qu'il était  $= 88,518 \times 2 = 177,036$ .

Le nitrogène ne peut entretenir ni la combustion ni la respiration. L'air atmosphérique dépouillé de son oxygène éteint les corps enflammés et asphyxie les animaux. Cependant le nitrogène n'est pas positivement délétère; un animal peut y vivre pendant un certain laps de temps, comme dans le gaz hydrogène pur; et lorsqu'il périt, ce n'est pas à raison des qualités délétères du gaz, mais uniquement à cause du défaut d'oxygène. On a cru, pendant quelque temps, que le sang absorbait du nitrogène dans la respiration; mais des expériences plus exactes, qui ont été faites depuis, ont renversé cette opinion. *Allen* et *Pepys* ont constaté, dans leurs expériences déjà citées sur la respiration des cochons d'Inde au milieu d'une atmosphère de gaz hydrogène et de gaz oxygène, qu'il s'exhale du nitrogène du sang, et que celui qu'on obtient ainsi dépasse quelquefois le volume de l'animal. *Dulong* et *Despretz* ont fait voir depuis que, durant la respiration ordinaire dans l'air atmosphérique, le sang dégage toujours du nitrogène, bien qu'en petite quantité.

Le nitrogène est par lui-même oxydable; mais il diffère des autres corps oxydables en ce qu'il ne peut ni s'enflammer ni brûler quand il n'est pas mêlé avec quelque autre combustible, parce qu'il a très-peu d'affinité pour l'oxygène. En effet, tous les degrés d'oxydation dont il est susceptible résultent d'opérations compliquées, et ont lieu ordinairement à de basses températures. Mais une fois que le nitrogène est passé à l'état gazeux, il se combine très-difficilement avec l'oxygène.

*Cavendish* prétend qu'on peut produire de l'acide nitrique avec un mélange de gaz oxygène et nitrogène, quand on mêle de l'air atmosphérique avec quatre fois son volume de gaz oxygène humide, et qu'on fait passer des étincelles électriques à travers le mélange. Dans cette expérience, une petite portion du nitrogène

brûle le long du trajet de l'étincelle et se convertit en acide nitrique, ce qui fait disparaître une petite quantité de gaz. En renouvelant l'étincelle électrique plusieurs centaines de fois, on peut donner naissance à une quantité d'acide nitrique assez considérable et assez sensible pour rougir, par exemple, la teinture de tournesol, ou pour produire du nitrate potassique (nitre), par l'absorption à l'aide d'une lessive de potasse.

La raison qui fait qu'ici la masse entière du gaz nitrogène n'entre pas en combustion tout à la fois, ainsi qu'il arrive quand on agit sur le gaz hydrogène, et qu'il n'y a que la portion à travers laquelle passe l'étincelle électrique qui brûle, c'est que le gaz nitrogène, comme tous les autres corps combustibles, a besoin d'une température assez élevée pour brûler: or, sa combinaison avec l'oxygène élevant peu, ou même n'élevant pas du tout la température, et les portions voisines même du mélange gazeux ne s'échauffant point par là, il n'y a que la partie dont la température est élevée immédiatement par l'étincelle électrique qui puisse brûler. La même chose arrive quand on fait passer une étincelle électrique dans un mélange d'une petite quantité de gaz hydrogène et d'air atmosphérique: il est impossible alors que la masse entière prenne feu, et le phénomène ne peut avoir lieu que pour la portion à travers laquelle l'étincelle chemine; car la faible chaleur que le gaz hydrogène raréfié dégage de l'oxygène se trouve reprise sur-le-champ par les portions environnantes du mélange gazeux; d'où il résulte que le gaz hydrogène ne peut pas s'échauffer assez pour brûler.

Si, au contraire, on mêle ensemble une partie en poids de gaz nitrogène et deux de gaz hydrogène, c'est-à-dire, une mesure du premier et treize à quatorze du second, et qu'on fasse brûler ce mélange par petites portions dans une quantité de gaz oxygène suffisante pour opérer l'oxydation des deux gaz, l'hydrogène enlève à l'oxygène assez de calorique pour entretenir la combustion même du nitrogène, et l'on obtient un mélange d'eau et d'acide nitrique. L'expérience ne réussit jamais mieux que quand on fait sortir les deux gaz à la fois d'un même tube, et qu'on les brûle dans un appareil semblable à celui que je décrirai à l'article *Eau*. Cependant une circonstance à laquelle on n'a point encore fait attention dans tous ces cas, c'est qu'il ne se forme de l'acide nitrique qu'en présence de l'eau ou d'un autre corps oxydé avec lequel cet acide

puisse se combiner; de manière que ce n'est pas seulement l'élévation de la température, mais aussi l'influence de l'eau, qui facilite sa formation.

On a cru trouver, dans la faible élévation de température qui accompagne l'union de l'oxygène avec le nitrogène, la raison pour laquelle les corps qui brûlent aux dépens de l'acide nitrique ou d'un nitrate dégagent presque autant de chaleur que pendant leur combustion dans l'oxygène pur.

Le nitrogène peut absorber l'*oxygène* en plusieurs proportions. Il a quatre degrés d'oxydation, savoir : deux oxydes, appelés nitreux et nitrique, et deux acides, désignés sous les mêmes noms. Les deux oxydes sont gazeux ; il en sera parlé plus loin, ainsi que des acides.

Le gaz nitrogène ne saurait être combiné au gaz oxygène par l'influence catalytique du platine ; mais quand le nitrogène se trouve, à l'état de combinaison gazeiforme, mêlé avec l'hydrogène, avec le carbone ou une petite portion d'oxygène, ainsi qu'avec du gaz oxygène humide, et qu'on l'expose alors à une température d'environ  $+ 300^{\circ}$  à l'action du platine en éponge, il s'oxyde et se transforme peu à peu en acide nitrique.

Le nitrogène se combine avec l'*hydrogène* en plusieurs proportions différentes, mais ces combinaisons ne peuvent point être produites d'une manière directe. La plus connue est l'ammoniaque, qui se compose d'un volume de nitrogène et de trois volumes d'hydrogène. Soumis à l'action de la pile électrique, l'ammoniaque peut encore absorber, au pôle négatif, un volume d'hydrogène de plus, et alors il constitue un corps métallique composé, qui, toutefois, ne peut être obtenu qu'en combinaison avec du mercure. Je décrirai l'ammoniaque et le corps métallique auquel il donne naissance lorsque je traiterai des métaux alcalisables. J'ai seulement ici pour but de fixer l'attention sur une circonstance : c'est que le nitrogène forme avec l'oxygène un des plus forts acides que l'on connaisse, et avec l'hydrogène un corps doué des propriétés qui caractérisent les métaux les plus électro-positifs. Cette particularité, qui le distingue de tous les autres corps combustibles, est une énigme dont nous n'avons point encore le mot. Nous apprendrons bientôt à connaître des corps qui peuvent se combiner tout aussi bien avec l'hydrogène qu'avec l'oxygène, et chez lesquels ces deux genres de combinaison se comportent à la ma-

nière des acides. Nous sommes donc en droit de nous poser cette question : Quelle peut être la cause qui fait que le nitrogène change de nature dans sa combinaison avec l'hydrogène ?

Il est facile de prévoir que la portion de nitrogène qui entre dans la composition des corps organisés vivants est tirée de l'air ; mais comment ces corps se l'approprient-ils ? c'est là un problème dont la solution n'a pas encore été suffisamment approfondie. D'après les expériences de *Boussingault*, certaines plantes, surtout celles qui appartiennent à la famille naturelle des légumineuses, produisent, en croissant dans une terre exempte de corps nitrogénés et arrosée d'eau pure, des parties nitrogénées nécessaires à leur développement et à la formation d'une semence mûre ; d'où il suit qu'elles ont tiré leur nitrogène de l'air. D'autres plantes, au contraire, par exemple, celles de la grande et nombreuse famille des graninées, ne croissent dans une terre privée de corps nitrogénés que jusqu'à la fleuraison, et meurent alors, sans contenir à cette époque plus de nitrogène qu'il ne s'en trouvait dans leur semence. Des expériences faites avec des animaux à sang chaud paraissent démontrer que le gaz nitrogène, faisant partie de l'air respiré, est rendu sans avoir éprouvé d'altération, et que, par conséquent, le nitrogène qui entre dans la composition du corps de ces animaux provient entièrement de celui que renferment leurs aliments.

Autant qu'il nous est actuellement permis de juger, le moyen le plus général et le plus facile pour tirer le gaz nitrogène atmosphérique de son état d'indifférence absolue, est offert dans les oxydations qui ont lieu tant aux dépens de l'air qu'aux dépens de l'eau, et pendant lesquelles l'hydrogène se combine à l'état naissant avec le nitrogène pour produire de l'ammoniaque, qui cède alors le nitrogène à d'autres composés. Si on laisse, par exemple, de la tournure de fer légèrement humectée d'eau, pendant quelques heures, dans un flacon où se trouve suspendu du papier de tournesol faiblement rougi, on reconnaît que la couleur bleue de ce dernier est peu à peu rétablie. Cet effet provient de ce que, pendant l'oxydation du fer, il se forme de l'ammoniaque aux dépens du nitrogène de l'air et de l'hydrogène de l'eau, et que cet alcali neutralise l'acide qui avait rougi la couleur bleue du papier de tournesol. En outre, on peut, par des moyens chimiques, extraire de l'oxyde ferrique, formé dans cette expérience, une pe-

tite portion d'ammoniaque. Ce qui se passe ici pendant l'oxydation du fer a peut-être lieu aussi dans d'autres cas semblables, soit dans la nature organique, soit dans le règne inorganique. La formation d'acide nitrique, aux dépens du nitrogène de l'air, paraît être plus rarement la voie par laquelle le nitrogène atmosphérique est introduit dans des combinaisons. En parlant des composés que forme le carbone avec le nitrogène, nous ferons connaître encore un mode par lequel le nitrogène de l'air peut passer à l'état de combinaison chimique.

*Rutherford* et *Scheele* sont les premiers qui aient réussi, chacun de son côté, à distinguer les propriétés du gaz oxygène de celles du gaz nitrogène, et, par conséquent, à prouver que le nitrogène est un gaz particulier, désigné alors sous le nom d'*air vicié*, de *aër mephiticus*, nom sous lequel étaient compris pendant longtemps tous les gaz impropres à la respiration.

#### IV. SOUFRE.

Le soufre est très-répandu dans la nature. On l'y trouve tantôt pur, sous forme solide et en octaèdres allongés, ou en cristaux dont la forme dérive de l'octaèdre, tantôt combiné, soit avec des métaux dans les sulfures, soit avec de l'oxygène dans divers sels appelés sulfates, soit enfin avec d'autres corps simples, et faisant alors partie constituante des végétaux et des animaux, où on ne le rencontre toutefois qu'en fort petite quantité.

On l'obtient pur, soit des mains de la nature même, dans les volcans, soit par le secours de l'art, en le dégageant de ses combinaisons avec les métaux, le fer principalement. Le sulfure de fer se rencontre assez fréquemment dans la nature, et porte le nom de pyrite sulfureuse. On en tire le soufre par la distillation dans de grands vaisseaux en fer cylindriques et allongés, comme dans la soufrière de Dylta, dans la Suède; ou en grès, comme dans plusieurs contrées de l'Allemagne. Ces cylindres sont maçonnés horizontalement dans des fours construits d'une manière particulière, et à leur ouverture on lute de petits matras en fer. Quand la pyrite est chauffée jusqu'à un certain point dans ces vaisseaux distillatoires, une grande partie de son soufre se volatilise et se rassemble dans les petits matras de fer, qu'on a soin de rafraîchir sans cesse. En outre, une portion du soufre suinte à travers la

masse ; on lui donne le nom de *soufre en gouttes* ; c'est un produit qui est parfaitement pur. La partie qui s'est déposée dans les matras eux-mêmes en est ensuite retirée ; on la fait fondre, et on la coule en bâtons dans des moules de bois. C'est ce qui constitue le *soufre en canon* du commerce.

A Fahlun et à Oester-Silfberg, dans la Dalécarlie, on prépare le soufre par un moyen beaucoup plus économique, et qui, étant aujourd'hui connu, fera certainement tomber le procédé usité à Dylta, dont le défaut est de consommer inutilement une grande quantité de bois. On introduit la pyrite sulfureuse dans des fours particuliers ayant de longues cheminées horizontales, dont la partie qui touche immédiatement au four est maçonnée en briques, mais dont le reste est construit en bois. On allume la pyrite dans le four, où elle continue à brûler d'elle-même. La chaleur qui résulte de cette combustion chasse le soufre, qui s'échappe avec la fumée, et se dépose dans les cheminées en bois à travers lesquelles il passe. Le fer est combiné, dans la pyrite, avec deux parties de soufre, dont une peut être expulsée par la chaleur. Lorsqu'on allume la pyrite à la partie inférieure, la moitié du soufre de la couche située immédiatement au-dessus s'élève en vapeur, et ensuite, à mesure que la chaleur se propage, le fer et l'autre moitié du soufre commencent à brûler ; la chaleur qui en résulte fait distiller le soufre de la couche placée au-dessus, et le même phénomène continue tant qu'il reste de la pyrite à brûler. Si l'opération se faisait sans perte, on obtiendrait la moitié du soufre sublimé dans la cheminée, tandis que l'autre moitié se dissiperait en majeure partie, convertie en gaz acide sulfureux ; mais la quantité de soufre fournie par ce procédé est inférieure à celle qu'indique la théorie, parce qu'il y en a beaucoup de brûlé. Le soufre ainsi obtenu est pulvérulent et très-impur. On le purifie par la distillation dans des vases en fer.

Dans certaines contrées de la Sicile et de l'Italie, on trouve du soufre naturel ou natif, en quantité telle qu'on en fait des exploitations régulières, et qu'on l'exporte, tantôt sans lui faire subir aucune purification, tantôt après lui avoir fait éprouver une distillation qui s'exécute dans des cruches de terre, de la partie supérieure desquelles part un tuyau recourbé, qui conduit le soufre volatilisé dans un récipient qu'on a soin de rafraîchir continuellement.

Le soufre a une belle couleur jaune clair. Celui qu'on trouve cristallisé dans la nature est en outre translucide et même transparent. Le soufre en canon est quelquefois d'un gris clair, et fréquemment très-impur. Quand il a été extrait des pyrites chargées d'arsenic ou d'étain, dont les sulfures sont volatils, il est toujours mêlé avec un de ces métaux.

Le soufre a beaucoup de tendance à cristalliser. D'après les observations de *Mitscherlich*, il peut prendre deux formes différentes, indépendantes l'une de l'autre. L'une est un octaèdre allongé, à base rhomboïdale : c'est ainsi que cristallise le soufre natif; on obtient encore de pareils cristaux quand, après avoir dissous du soufre dans du sulfide carbonique ou du chlorure sulfurique chaud, on fait évaporer lentement la première liqueur ou refroidir la seconde. Ces cristaux sont toujours transparents. L'autre forme est un prisme oblique à base rhomboïdale (1) : on se la procure en faisant fondre du soufre, en le laissant refroidir, et, au moment où la masse est prise à la surface et sur les côtés, en pratiquant dans la croûte un trou par lequel on fait écouler la portion encore liquide qui occupe le centre : on trouve alors la paroi interne de la masse tapissée de longs cristaux prismatiques.

Ces deux formes cristallines appartiennent à deux états allotropiques différents du soufre, auquel paraît se joindre encore un troisième. Les différences que présente le soufre sous ces trois états allotropiques ont été signalées d'abord par *Frankenheim*, et étudiées ensuite par *Scheerer* et *Marchand*. *Frankenheim* proposa de désigner ces trois états par les symboles suivants :  $S\alpha$ , pour le soufre jaune cristallisé en octaèdres;  $S\beta$ , pour le soufre brun prismatique; et  $S\gamma$  pour le soufre brun, mou et visqueux, dont il

(1) Il est nécessaire, pour décrire nettement la forme cristalline d'un corps, d'indiquer la mesure des angles du cristal, c'est-à-dire, le degré d'inclinaison des faces les unes sur les autres. La connaissance des formes cristallines des corps est devenue, dans ces derniers temps, de la plus haute importance, tant pour le chimiste que pour le minéralogiste, et elle constitue une science à part. Dans le cours de mon ouvrage, je ne donne qu'en passant ce qu'il y a de plus général à dire sur les formes cristallines. La description détaillée des formes cristallines prend tant de place, et les corps cristallisés que j'aurais à citer sont si nombreux, que mon ouvrage s'augmenterait certainement d'un volume entier, sans que cette description fût utile à mes lecteurs, s'ils n'ont pas déjà fait de grands progrès dans la cristallographie. Un manuel particulier, décrivant les formes cristallines des combinaisons chimiques, nous manque encore, quoique la science en ait grand besoin. Espérons que l'un de nos savants cristallographes remplira bientôt cette lacune.

sera parlé plus bas. L'emploi de ces symboles est très-commode.

*Frankenheim* a trouvé que ces différences dans l'état du soufre sont provoquées par des températures déterminées, et qu'une fois produites, elles peuvent se maintenir pendant quelque temps à des températures plus basses, mais reviennent ordinairement bientôt à l'état de soufre jaune  $S\alpha$ . Si l'on chauffe du soufre sur une plaque de verre, de manière à le faire fondre, mais en ayant la précaution de ne pas élever la température au delà de  $+ 115^\circ$ , le soufre fondu est limpide, parfaitement transparent et d'un jaune pâle. Lorsque le soufre, en fondant, s'est répandu sur une surface assez grande pour qu'on puisse chauffer davantage les bords, sans que le reste de la masse se ressente de cette élévation de température, on s'aperçoit que sa couleur devient d'un jaune plus foncé et que sa transparence diminue. A l'aide du microscope, on reconnaît alors qu'il n'y a pas de transition graduelle, mais que la partie brune, qui est la modification  $S\gamma$ , est séparée par un bord tranché du soufre jaune-foncé, qui est la modification  $S\beta$ . En passant ainsi d'un état allotropique à l'autre, le soufre change aussi sa chaleur spécifique, qui est plus grande pour  $S\beta$  que pour  $S\alpha$ , et plus encore pour  $S\gamma$  que pour  $S\beta$ ; de plus, cette chaleur spécifique plus grande est accompagnée d'une densité moindre.

*Scheerer* et *Marchand* ont étudié avec beaucoup de soin les différences que présentent  $S\alpha$  et  $S\beta$  à l'état cristallisé.

$S\alpha$ , qui cristallise en octaèdres rhomboïdaux, a la plus grande densité. Ils ont trouvé la densité des cristaux tirés du règne minéral  $= 2,066$ , et celle des cristaux provenant d'une dissolution dans le sulfide carbonique  $= 2,0454$ . La différence pourrait tenir à la présence d'un corps étranger mêlé au soufre natif, ou à un reste de dissolvant dans les cristaux artificiels. La chaleur spécifique de  $S\alpha$  est, suivant *Régnauld*,  $= 0,20259$ .

$S\beta$ , qui, pendant la solidification du soufre fondu, cristallise en prismes, donne aussi des cristaux transparents, mais bruns, qui en très-peu de temps deviennent jaunes et opaques. Le changement s'opère instantanément, quand on les agite, ou qu'on les raye avec une pointe aiguë; et après ce changement ces cristaux se trouvent transformés en  $S\alpha$ , dont l'opacité tient à ce qu'ils forment alors une masse de cristaux infiniment petits de  $S\alpha$ , agrégés en dedans de la forme extérieure de  $S\beta$ . Dans leur état traus-



parent, ils ont une densité de 1,982, qui s'élève à 2,0454, quand ils deviennent opaques ; ce changement est accompagné d'un dégagement de chaleur. *Scheerer* et *Marchand* ont trouvé que la chaleur spécifique de  $S\beta$  était à celle de  $S\alpha$  comme 1,021 : 1,000, résultat dont la comparaison avec la chaleur spécifique de l'eau donne 0,20685 pour celle de  $S\beta$ .

L'état allotropique  $S\gamma$  prend naissance quand on chauffe du soufre fondu au delà de  $+250^\circ$  ; d'après *Frankenheim*, le changement s'opère entre  $+250^\circ$  et  $+260^\circ$ . A cette dernière température,  $S\gamma$  est d'un brun si foncé qu'il paraît noir : tandis qu'au-dessous de  $+250^\circ$  il est très-liquide, il a, au-dessus de cette température, la consistance et la viscosité d'une pâte, de sorte qu'on peut renverser le vase sans qu'il s'en écoule. En faisant fondre du soufre dans un tube de verre fermé par un bout, on peut, après la fusion, transformer en  $S\gamma$  la partie qui se trouve au fond, tandis que la partie supérieure reste à l'état de  $S\beta$ , et laisse, quand on la décante,  $S\gamma$  dans le tube. Le dernier étant chauffé beaucoup au delà de  $+260^\circ$ , il cesse d'être visqueux, et devient aussi liquide que l'eau. Il est donc évident que le véritable point de fusion de  $S\gamma$  s'élève à cette température. Mais on ne saurait le déterminer à l'échelle thermométrique, parce que des corps qui sont mous et pâteux avant d'entrer en fusion n'arrivent que graduellement à la liquidité parfaite. La différence entre les chaleurs spécifiques de  $S\beta$  et  $S\gamma$  paraît être considérable ; car *Frankenheim* a trouvé qu'un thermomètre, plongé au milieu du soufre fondu dans un matras de verre, monte uniformément quand on élève la température d'une manière uniforme, et devient stationnaire entre  $+250^\circ$  et  $+260^\circ$ , avec de petites variations en plus ou moins ; il se maintient à cette température jusqu'à ce que  $S\beta$  soit converti en  $S\gamma$ , après quoi il s'élève de nouveau et continue de monter jusqu'à ce que le soufre entre en ébullition. Laisse-t-on ensuite refroidir ce dernier, on voit le thermomètre descendre et devenir de nouveau stationnaire entre  $+250^\circ$  et  $+260^\circ$ , tandis que  $S\gamma$  repasse à l'état de  $S\beta$ . Cela tient à ce que  $S\beta$  étant transformé en  $S\gamma$ , et la chaleur spécifique de ce dernier augmentée, toute la chaleur fournie du dehors devient latente, jusqu'à ce que la transformation soit accomplie ; de même la chaleur latente reprend l'état libre pendant le refroidissement et la conversion de  $S\gamma$  en  $S\beta$ , et remplace alors, tant que dure la transformation, la chaleur enlevée par le refroidisse-

ment. En déterminant avec soin la température stationnaire, on pourrait connaître le degré auquel ce passage a lieu. Pendant son refroidissement,  $S_{\gamma}$  parcourt tous les états allotropiques, et finit par  $S_{\alpha}$ . Ayant été subitement refroidi, il se maintient pendant plusieurs jours à l'état de  $S_{\gamma}$ . Si, par exemple, on le chauffe jusqu'à  $+400^{\circ}$ , et qu'on le verse alors sous forme de fils minces dans une grande quantité d'eau froide, pour le refroidir très-prompement, on obtient, après la décantation de l'eau, une masse brune, molle, visqueuse et élastique, qui est légèrement glutineuse, se comprime et se moule à volonté, et sert à prendre des empreintes d'objets en relief, tels que des médailles, etc. ; car une fois durci, le moule ainsi obtenu peut être employé à couler du gypse. Après un ou plusieurs jours on y voit apparaître des points jaunes, qui s'étendent rapidement et finissent par se confondre. Le soufre est alors durci, et se trouve à l'état de  $S_{\alpha}$  jaune ordinaire. La modification de  $S_{\gamma}$  refroidie et molle a, d'après *Scheerer* et *Marchand*, une densité de 1,957.

Le soufre jaune et solide,  $S_{\alpha}$ , tel qu'on le rencontre en général, est réellement sans saveur et sans odeur ; mais à l'état fondu il répand une odeur particulière et caractéristique, quoique faible. Par le frottement il acquiert un haut degré d'électricité négative ; il conduit mal la chaleur, et éclate facilement par de légères mais brusques variations de température : ainsi, lorsqu'on tient un bâton de soufre froid dans la main chaude, on entend un craquement continu, et assez souvent le bâton se brise en éclats. Le soufre est difficile à réduire en poudre fine ; pendant la trituration il devient si électrique, qu'il s'attache en masse épaisse au mortier et au pilon, et que de petites parties de soufre sont lancées au dehors par suite de leur répulsion électrique. Pour l'obtenir à l'état de poudre fine, il faut le broyer sous l'eau, sur une pierre et à l'aide de la molette, et le sécher ensuite à une douce chaleur.

Le point de fusion du soufre est à  $+111^{\circ},5$ , et ne peut être déterminé que par le point de solidification ; car le soufre conduit si peu la chaleur, qu'on peut le chauffer bien au delà de son point de fusion, avant que la masse entière soit parfaitement liquide. Pendant le refroidissement la température descend souvent jusqu'à  $+104^{\circ}$  et au-dessous, avant qu'il commence à cristalliser ; mais alors elle monte rapidement jusqu'à  $+111^{\circ},5$ , et s'y maintient tant que dure le passage à l'état solide. A  $+420^{\circ}$  le soufre entre en

ébullition, et se transforme en un gaz jaune foncé qui se maintient à cette température et même au-dessus; c'est le gaz de  $S_7$ , dont la densité est = 6,617 d'après *Dumas*, et = 6,90 d'après *Mitscherlich*.

La densité du gaz produit par les autres modifications allotropiques du soufre, n'a pu être déterminée par l'expérience. Mais l'existence de pareils gaz résulte de ce que le soufre fondu se vaporise au-dessous de  $+250^\circ$ , et que le gaz condensé dans l'air ambiant plus froid y produit une fumée. En partant de la donnée que les gaz des corps simples contiennent sous le même volume et pour des températures et des pressions constantes le même nombre d'atomes, on trouve que leur poids atomique doit être à leur densité sous forme gazeuse, comme le poids atomique de l'oxygène est à la densité du gaz oxygène, c'est-à-dire, dans le rapport de 100,0 : 1,1052. D'après ce calcul, le gaz du soufre aurait une densité de 2,22328 (1), ce qui fait presque exactement le tiers de la densité trouvée par *Dumas* pour la modification  $S_7$ . Le soufre formant plusieurs combinaisons gazeuses, on peut d'après ces dernières calculer indirectement la densité du soufre gazeux. Ainsi, la composition du gaz sulfure hydrique, dont il sera parlé plus bas, est parfaitement proportionnelle à celle du gaz aqueux, de sorte que le premier renferme 1 atome de soufre à la place de 1 atome d'oxygène, contenu dans le gaz aqueux. Or, ce dernier est formé de 2 volumes de gaz hydrogène et de 1 volume de gaz oxygène, qui, au moment de leur union, se réduisent, par condensation, de 3 volumes à 2, et occupent par conséquent le même volume que le gaz hydrogène qui entre dans la composition.

La même chose arrive pour le gaz sulfure hydrique; celui-ci doit donc contenir, sur 2 volumes, 1 volume de soufre gazeux, ou, sur 1 volume  $\frac{1}{2}$  de ce dernier, 1 volume de gaz hydrogène.

En déduisant du poids spécifique du gaz sulfure hydrique trouvé directement le poids du gaz hydrogène, qui est exprimé par le nombre du poids spécifique de ce gaz, il reste le poids de  $\frac{1}{2}$  volume de soufre gazeux, qui donne, lorsqu'on le double, la densité du soufre gazeux; on obtient ainsi le même nombre qu'en

(1) Le poids atomique du soufre est  $+201,16$ , d'où il suit que  $100 : 1,1052 + 201,16 : 2,22328$ .

prenant pour base du calcul le poids atomique (1), à ces légères différences près, qui, par suite des fautes inévitables de l'expérimentation, existent toujours entre les résultats du calcul et ceux de l'observation.

Le poids atomique du soufre est = 201,16, c'est-à-dire, un peu plus grand que celui de l'oxygène doublé. Il a pour symbole S. Quoiqu'il entre par atomes simples dans la plupart de ses combinaisons, il jouit pourtant de la propriété de contracter quelques combinaisons à atome double, ainsi que nous l'avons toujours trouvé pour l'hydrogène et le nitrogène. Cet atome double est = 402,32, et se représente par le symbole S. Le soufre entre pour 1 atome simple dans les acides sulfureux et sulfurique, et pour 1 atome double dans les acides hyposulfureux et hyposulfurique: de plus, il existe un cinquième acide, qui en renferme 3 atomes. Il n'est pas tout à fait impossible que ces trois rapports correspondent aux trois états allotropiques du soufre. Ce corps n'est électro-positif que relativement à l'oxygène, et il ne l'est qu'à un degré très-faible par rapport au chlore, brome, iode et fluor; mais pour tous les autres corps il est électro-négatif.

Soumis à la distillation dans une cornue à col court et muni d'un récipient, le soufre se condense dans le col de la cornue à l'état de Sy brun et visqueux, qui en se refroidissant devient liquide et tombe par gouttes dans le récipient, où il se solidifie sous forme de Sz. Si au contraire on fait bouillir du soufre dans un vase ouvert, de manière que son gaz soit condensé par l'air dans lequel il se répand, il se dépose sous forme d'une fumée dont les plus petites parties sont cristallines, et douées d'une couleur jaune pâle. Dans cet état il forme ce qu'on appelle des *fleurs de soufre*. Celles-ci sont préparées en grand pour les besoins de l'industrie et surtout de la médecine. A cet effet, on chauffe le soufre dans des chaudières de fonte jusqu'à l'ébullition; on conduit le soufre gazeux à travers un canal de maçonnerie à large orifice dans un vaste espace clos également maçonné, et pourvu d'une cheminée et d'une bascule très-mobile. La vapeur de soufre arrive dans cet espace et se dépose

(1) Le poids spécifique du gaz sulfide hydrique déterminé directement est, ainsi que nous le verrons plus tard, +1,1912, et celui du gaz hydrogène +0,0688; or, 1,1912 — 0,0688 + 1,1224, qui, doublé, est +2,2448, nombre très-approchant du nombre théorique cité plus haut, mais n'équivalant qu'au tiers environ du poids spécifique de Sy gazeux.

tant au sol qu'aux parois, sous forme de fleurs de soufre. Comme la vapeur de soufre s'enflamme quelquefois avec une légère explosion aux dépens de l'air, la cheminée avec sa bascule mobile sert à prévenir les inconvénients qui pourraient résulter d'une subite et forte pression. L'opération étant finie, on ouvre la bascule pour donner issue à l'air corrompu, avant que les ouvriers n'entrent dans la chambre pour recueillir les fleurs de soufre.

Le soufre arsénifère donne, ainsi que nous l'avons déjà dit, des fleurs de soufre chargées d'arsenic; et comme ces dernières sont souvent employées en médecine, cet état d'impureté présente de grands dangers: aussi les médecins et les pharmaciens ont-ils l'habitude d'examiner avec soin leurs fleurs de soufre, pour constater l'absence de l'arsenic, et de rejeter entièrement celles qui contiennent la moindre portion de ce métal si vénéneux. Les moyens de découvrir l'arsenic seront indiqués plus tard quand nous ferons l'histoire de ce métal et à l'article *Analyse*, dans le dernier volume.

Les fleurs de soufre, posées sur du papier de tournesol humide, rougissent la place qu'elles occupent. Cet effet est dû à une petite portion d'acide sulfurique qui s'est formé pendant la préparation, et qui a été entraîné par les fleurs de soufre à l'état de mélange. Avant de se servir de ces dernières d'une manière quelconque, il faut les débarrasser de l'acide par des lavages à l'eau chaude, que l'on répète tant que la liqueur filtrée possède la propriété de rougir le papier de tournesol. Les fleurs de soufre ainsi purifiées sont séchées à une douce chaleur.

Le soufre, comme corps électro-négatif, est tout à fait analogue à l'oxygène. Il forme, avec les corps simples électro-positifs, des combinaisons qui sont électro-positives, souvent à un très-haut degré, et que nous appelons *sulfobases*; il produit avec les corps simples électro-négatifs des composés électro-négatifs que nous désignons par le nom de *sulfides*. Les sulfobases tendent à s'unir aux sulfides, comme les bases aux acides, et donnent ainsi naissance à une classe particulière de sels que nous appelons *sulfosels*, et qui suivent, dans leur composition, celle des sels à oxygène; de manière que, par la voie chimique, on peut échanger, atome pour atome, l'oxygène contre le soufre ou le soufre contre l'oxygène. Parmi les autres corps simples, il en est encore deux qui jouissent de la même propriété, savoir, le sélénium et le tellure. C'est pour cette raison que nous réunissons l'oxygène, le

soufre, le sélénium et le tellure en une classe particulière de corps, que nous désignons par le nom de *corps amphigènes* (de ἀμφω, tous les deux, et γεννάω, j'engendre), pour indiquer qu'ils engendrent des bases aussi bien que des combinaisons analogues aux acides. On peut dire qu'en général tous les corps électro-négatifs possèdent plus ou moins la même tendance; mais elle est beaucoup plus prononcée dans les quatre corps que nous venons de nommer, que dans tous les autres.

L'affinité du soufre pour les corps simples électro-positifs est très-grande. La plupart des métaux s'enflamment dans la vapeur de soufre et y brûlent alors avec vivacité, absolument comme dans le gaz oxygène. Ils n'ont pas besoin pour cela d'être enflammés par d'autres corps, car le soufre gazeux est doué par lui-même de la température nécessaire à l'inflammation. Il est même des métaux qui brûlent dans le soufre gazeux, quoiqu'ils ne puissent pas être enflammés dans le gaz oxygène; tels sont l'argent et le cuivre en feuilles minces. Si l'on chauffe du soufre dans un matras à long col, et qu'on y introduise des lames minces ou des feuilles d'argent ou de cuivre, celles-ci s'enflamment et brûlent, en produisant une combinaison de soufre avec le métal. En ce cas, il se produit le même phénomène d'inflammation que quand des corps brûlent dans le gaz oxygène. *Haare* a trouvé une méthode qui permet de démontrer facilement la combustion des métaux dans le soufre gazeux. On prend un canon de fusil, on en chauffe la culasse jusqu'au rouge, et on y jette un morceau de soufre qui se transforme immédiatement en gaz. En bouchant alors le canon avec du liège, le gaz est lentement chassé à travers la lumière; et si l'on tient devant la lumière un fil métallique, ce dernier s'enflamme, brûle et se transforme en sulfure. Le soufre gazeux brûle lui-même au contact de l'air, et la température du métal devient par là assez élevée pour pouvoir s'enflammer dans la partie qui n'est point encore brûlée. Le fil de fer brûle ainsi avec une lumière éclatante. Les mêmes phénomènes de combustion sont produits, quand on mêle certains métaux tels que le cuivre, le fer, l'argent et l'antimoine, sous forme de poudre et dans les proportions atomiques convenables, avec du soufre également à l'état de poudre sèche, et qu'on chauffe le mélange quelques degrés au-dessus du point de fusion du soufre. La masse commence alors tout à coup à répandre de la fumée, et un instant après elle de-

vient d'un rouge très-vif, pendant que le soufre s'unit au métal. Quand on mêle des fleurs de soufre avec du cuivre obtenu en réduisant l'oxyde cuivrique par le gaz hydrogène à une température assez douce pour que la masse ne devienne pas incandescente, ces deux corps se combinent pendant qu'on les triture, avec dégagement de lumière et sans application de chaleur extérieure.

Lorsqu'on met le soufre fondu en contact avec un corps en combustion, il prend feu et brûle avec une flamme bleue, en se combinant avec l'oxygène et donnant naissance à de l'*acide sulfureux*, dont l'odeur faiblement acide et suffoquante est bien connue. Par la combustion du soufre même dans le gaz oxygène pur, on n'obtient jamais d'autre combinaison avec l'oxygène que cet acide.

En passant du soufre sur une brique chaude dont la température n'est pas assez élevée pour que le soufre s'enflamme, ce qui se reconnaît facilement à ce qu'il ne répand point d'odeur d'acide sulfureux, on voit s'élever, des parties de soufre fondues et adhérentes à la brique, une fumée d'un blanc jaunâtre. Lorsqu'on fait l'expérience dans l'obscurité, on voit jaillir des parties frottées une haute flamme bleue, dont la lumière est suffisante pour être aperçue, mais non pour éclairer d'autres objets. Ce phénomène ne provient pas d'une combustion; il paraît dépendre de la vaporisation et de la condensation subséquente du soufre. La même chose arrive quand on fait, dans un espace obscur, tomber goutte à goutte de l'éther, liquide combustible très-volatil, sur une brique qui ne soit pas assez chaude pour déterminer l'inflammation de l'éther. Nous verrons plus tard que la lueur répandue par le phosphore dans l'obscurité, appartient à la même espèce de phénomènes de lumière.

Sous l'influence catalytique du platine en éponge, l'oxydation du soufre aux dépens de l'air peut aller jusqu'à la formation d'acide sulfurique. Lorsqu'on fait passer un mélange de gaz acide sulfureux et de gaz oxygène ou d'air atmosphérique à travers un tube rempli de platine en éponge, et chauffé jusqu'à  $+300^{\circ}$  ou au-dessus, le gaz acide sulfureux s'unit au gaz oxygène par le contact avec le platine spongieux; les gaz étant exempts d'eau, on obtient de l'acide sulfurique anhydre qui sort du tube sous forme de vapeur, et se dépose à l'état solide dans le récipient. Lorsqu'au contraire les gaz sont chargés d'eau, la combinaison

s'opère beaucoup plus facilement, et donne pour produit de l'acide sulfurique aqueux liquide, mêlé avec plus ou moins d'acide anhydre.

Le soufre se combine avec l'oxygène en cinq proportions différentes, qui peuvent être exprimées par les symboles suivants :  $\ddot{S}$  ;  $\ddot{S}$  ;  $S^{\circ}O^{\circ}$  ;  $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{S}}$  et  $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{S}}$ . Ces combinaisons constituent toutes des acides, et seront décrites plus loin.

Le soufre s'unit aussi à l'hydrogène, et forme avec lui un acide particulier, appelé *sulfide hydrique* ou *acide sulfhydrique*, dont il sera plus amplement question à l'article *Sulfides*. La combinaison ne s'opère pas d'une manière directe; on peut fondre et sublimer du soufre dans du gaz hydrogène, sans obtenir d'acide sulfhydrique. Mais quand on fait dissoudre un sulfure métallique dans un acide étendu, et que le métal, en s'oxydant aux dépens de l'eau, laisse son soufre devenir libre au même point où de l'hydrogène se dégage, ces deux derniers corps se combinent ensemble, et produisent du sulfide hydrique. Il arrive souvent que des corps à l'état isolé ne peuvent pas s'unir, tandis qu'ils forment sur-le-champ une combinaison lorsqu'ils sont en contact au moment où ils se produisent, c'est-à-dire, quand ils sont à l'état qu'on appelle *naissant*.

Le soufre en canon contient même une petite quantité d'hydrogène, à peu près 0,004 de son poids, dont on ne peut pas le débarrasser par la fusion. Cet hydrogène donne naissance à de l'eau, quand on mêle le soufre avec un oxyde métallique anhydre et qu'on chauffe le mélange.

On obtient une autre combinaison de soufre avec une quantité moins considérable d'hydrogène en fondant du soufre avec un carbonate alcalin, en dissolvant la masse fondue dans de l'eau, et en versant un acide dans la liqueur. Le soufre se précipite sous la forme d'une poudre blanche, qui, après avoir été lavée et séchée, porte dans les pharmacies le nom de *soufre précipité*. Lorsqu'on le fait fondre, il laisse échapper un peu de gaz sulfide hydrique, et après le refroidissement il redevient jaune, et tel qu'il était avant sa combinaison avec l'alcali.

Il existe encore une autre combinaison du soufre avec l'hydrogène, qui se présente sous la forme d'un liquide oléagineux, et dont je parlerai à l'occasion de l'acide sulfhydrique.



Le soufre n'a qu'une faible tendance à se combiner avec le *nitrogène*, et ne s'y unit pas directement ; mais il est possible d'obtenir, à l'aide d'une combinaison formée de soufre, de chlore et d'ammoniaque, un composé de soufre et de nitrogène, qui se présente sous forme d'un corps pulvérulent, jaune ou jaune verdâtre, contenant 1 atome double de nitrogène et 3 atomes de soufre, et appartenant à la classe des sulfides, où il sera décrit.

Le soufre est soluble dans la lessive alcaline, le sulfide carbonique, le chlorure sulfurique, l'huile de pétrole, les huiles grasses, et enfin dans certaines circonstances, dans l'alcool et l'éther ; ces solutions seront toutes décrites en temps et lieu.

On emploie le soufre à différents usages dans les arts et manufactures. La médecine s'en sert aussi, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur.

#### V. PHOSPHORE.

Le *phosphore* (*porte-lumière*) tire son nom de la propriété qu'il a de luire dans l'obscurité (de φωσ, lumière, et de φέρω, je porte). On ne le rencontre jamais à l'état de pureté dans la nature ; et pour l'obtenir dans cet état, on est obligé de recourir à l'art. Il entre dans la composition de différents minéraux, de la plupart des plantes et de tous les animaux. Chez ces derniers, c'est surtout dans les os qu'il existe en abondance.

Ce corps a été découvert en 1669, à Hambourg, par un marchand banquierotier nommé *Brand*, qui fit longtemps un secret de la manière dont il le préparait. Cependant, comme il ne put cacher qu'il le retirait de l'urine, *Kunkel*, chimiste de l'époque, essaya de se le procurer aussi en opérant sur ce liquide. Il y parvint également, et la connaissance de la préparation du phosphore se répandit peu à peu, jusqu'à ce que *Margraff*, et enfin *Scheele*, guidés par des principes chimiques moins vagues, indiquèrent un procédé plus avantageux pour l'obtenir.

On prépare ordinairement le phosphore en grand. Sa préparation exige une chaleur élevée et soutenue, de manière qu'on a de la peine à trouver des vaisseaux capables d'y résister. Quand on ne veut opérer que sur de petites quantités, on retire le phosphore de l'acide phosphorique, dont je décrirai plus loin la préparation. On prend de l'acide phosphorique fondu et refroidi, et

on le pulvérise rapidement dans un mortier de verre ou de porphyre chauffé. On en mêle trois parties avec une partie de charbon de bois bien pilé; on introduit le mélange, aussi promptement que possible, dans une cornue de verre enduite d'argile et de sable à l'extérieur, ou mieux encore dans une cornue de porcelaine. Le col de cette cornue est introduit dans un petit matras de verre contenant assez d'eau pour que l'orifice du col en soit couvert. On place ensuite la cornue dans un bon fourneau à réverbère, et on la chauffe avec précaution jusqu'au rouge blanc. Le carbone se combine avec l'oxygène de l'acide phosphorique et produit du gaz acide carbonique, et surtout du gaz oxyde carbonique, qui s'échappent tous deux : le phosphore, devenu libre, coule et tombe goutte à goutte dans l'eau, où il se solidifie. Vers la fin de l'opération, il passe, en même temps que lui, un gaz combustible, d'une odeur désagréable, contenant beaucoup de phosphore.

On peut aussi obtenir du phosphore en précipitant de l'urine fraîche avec du nitrate plombique ou du nitrate mercurique, mêlant ensuite avec un quart de charbon pilé le précipité, qui consiste en une combinaison d'acide phosphorique avec l'oxyde employé, et traitant le mélange de la manière qui vient d'être indiquée. Cependant, le phosphate plombique exige une température si élevée, que l'opération ne réussit jamais dans des vaisseaux de verre. Il vaut donc mieux, quand on fait l'expérience en petit, opérer la précipitation de l'urine avec le mercure, parce que le phosphate mercurique est plus facile à réduire.

Quand on n'a pas soin de recevoir dans de l'eau, où il se refroidit, le phosphore qui passe pendant la distillation, ce corps s'enflamme dans le récipient, et y brûle en dégageant une chaleur capable de briser tout l'appareil.

Le moins dispendieux des procédés pour préparer le phosphore consiste à prendre du surphosphate calcique vitrifié, à le mêler avec du charbon en poudre, et à distiller le mélange dans un appareil convenable. C'est toujours de ce sel qu'on le retire quand on opère en grand : on en fait une dissolution sirupeuse, à laquelle on ajoute de la poudre de charbon, jusqu'à ce qu'elle soit réduite en une masse demi-sèche, qu'on pétrit bien, et qu'on fait sécher dans un pot de fer en la remuant toujours. On ne la considère comme desséchée que quand elle a été portée jusqu'au

rouge obscur. Alors on la laisse refroidir, et on l'introduit le plus rapidement possible dans une cornue de grès, préalablement enduite d'une argile réfractaire. Au lieu de récipient, on lute au bec de cette cornue un tuyau en cuivre, assez large pour l'embrasser, et qui, à la distance de quelques pouces du col, est courbé de manière à se diriger en ligne droite vers le bas; la portion descendante est introduite dans une bouteille à large goulot, contenant assez d'eau pour que le liquide s'élève de deux lignes au-dessus de l'orifice du tuyau. La bouteille est fermée, autour de ce tuyau, par un bouchon de liège, à travers lequel on passe un petit tube de verre, destiné à donner issue aux gaz qui se dégagent pendant la distillation. On place la cornue dans un fourneau garni d'un dôme qui la couvre en-dessus et sur les côtés, de manière à permettre de la chauffer dans tous les sens. On ne fait d'abord aller le feu qu'avec une lenteur extrême, afin que la cornue mette environ quatre heures à rougir; puis on le pousse vigoureusement jusqu'à ce qu'on ne voie plus de phosphore tomber par le tuyau de cuivre dans l'eau, ce qui peut durer quinze, vingt-quatre et jusqu'à trente heures, suivant la capacité de la cornue. Une cornue qui contient deux pintes, et qu'on a presque entièrement remplie du mélange de sel et de charbon, peut donner environ une livre de phosphore.

Voici une méthode de préparer le phosphore qui est due à *Woehler*, et qui paraît être plus avantageuse que les précédentes, du moins à en juger d'après les résultats qu'on en a obtenus dans des expériences en petit. On mêle du noir animal, c'est-à-dire, de la poudre d'os carbonisés, qui sont un mélange intime de charbon et de phosphate calcique, avec du sable quartzeux fin et avec un peu de charbon ordinaire en poudre, et on expose le mélange à une très-haute température, dans des cylindres d'argile réfractaire. A l'orifice de chaque cylindre est adapté un tube de cuivre recourbé, dont l'autre branche plonge dans un vase rempli d'eau. Ce procédé est fondé sur ce que le charbon, incapable par lui-même de décomposer le phosphate calcique, opère néanmoins cette décomposition en présence de la silice, qui tend à se combiner avec la chaux. L'acide phosphorique n'étant plus dès lors soustrait à l'influence du charbon par l'affinité de la chaux, il se forme du gaz oxyde carbonique et du phosphore, qui se déga-

gent, et une combinaison de silice avec la chaux, qui reste dans les cylindres (1).

On donne au phosphore ainsi obtenu la forme de bâtons, et pour cela on procède de la manière suivante. On coupe le phosphore par morceaux, sous l'eau, et on l'introduit dans un tube de baromètre, ou mieux dans un tuyau légèrement conique, dont on ferme bien l'orifice le plus étroit avec un bouchon de liège; puis on verse de l'eau sur le phosphore, et on plonge le tube dans un vase plein d'eau bouillante. Le phosphore entre en fusion et prend la forme d'un bâton, qu'on retire après qu'il s'est refroidi. Les impuretés qu'il peut contenir, et qui consistent surtout en phosphore carboné, se séparent pendant la fusion, et peuvent alors être facilement enlevées. Autrefois on était dans l'usage, soit de le distiller une seconde fois, soit de le faire passer à travers une peau de chamois, sous l'eau chaude. Quand le phosphore est très-rouge, il faut le faire fondre d'abord dans un peu d'ammoniaque caustique chaude, puis dans de l'alcool également échauffé, ce qui le décolore et lui rend sa transparence.

Le phosphore à l'état de pureté parfaite, et n'ayant subi aucune altération, est tout à fait incolore et transparent; mais d'ordinaire il est légèrement coloré en jaune et seulement demi-transparent. Il prend rarement une forme régulière; cependant on peut l'obtenir cristallisé, en le faisant dissoudre dans du naphte bouillant, en vaisseau clos, et en laissant refroidir avec lenteur la dissolution parfaitement saturée; la portion de phosphore que le naphte dissout à chaud se dépose à froid sous la forme de cristaux. *Mitscherlich* a fait voir que la forme cristalline de ce corps est un dodécaèdre rhomboïdal. La manière la plus facile, suivant

(1) Le gaz qui se développe dans la préparation du phosphore est formé de gaz acide carbonique, qui peut être enlevé au moyen de l'eau de chaux, et d'un autre gaz qui répand une odeur désagréable de phosphore, brûle avec une flamme semblable à celle du phosphore, et donne par la combustion, non-seulement de l'acide phosphorique, mais encore de l'acide carbonique et de l'eau. Ce gaz, qui fut considéré par *Trommsdorf* comme un carbure hydrique phosphoré particulier, paraît n'être qu'un mélange de gaz oxyde carbonique avec du gaz phosphure hydrique, ou avec du gaz hydrogène chargé de phosphore en vapeur. Du reste, ce gaz entraînant beaucoup de phosphore à l'état de vapeur, sa production diminue beaucoup le rendement en phosphore; voilà pourquoi on a essayé de le brûler dans un appareil où l'on pût au moins recueillir l'acide phosphorique produit par cette combustion.

lui, de l'obtenir cristallisé, consiste à faire fondre du soufre avec plus du double de son poids de phosphore, et à laisser le mélange se refroidir lentement sous l'eau; une partie du phosphore se prend en cristaux assez volumineux, transparents et légèrement jaunâtres. Le phosphore affecte la même forme cristalline quand, après l'avoir dissous, à l'aide d'une douce chaleur, dans du chlorure phosphoreux, on laisse refroidir très-lentement la dissolution saturée.

Le phosphore offre, comme le soufre, plusieurs états allotropiques, qui se manifestent plus nettement que cela n'arrive pour ce dernier, même dans ses combinaisons avec d'autres corps.

A cause de sa grande combustibilité, le phosphore doit être conservé sous l'eau. Quelque transparent qu'il soit, il se recouvre alors d'une croûte blanche d'un aspect terreux, dont l'épaisseur augmente lentement, de sorte que plusieurs années se passent avant que cette altération pénètre jusqu'au milieu de la masse. D'après *Boettger*, l'action est beaucoup plus rapide quand on maintient le phosphore fondu dans un flacon bouché sous l'eau, en ayant soin que la température ne dépasse pas  $+40^{\circ}$ . Dès qu'il s'est recouvert d'une pellicule qui s'oppose à une altération ultérieure, on le touche avec un fil de fer bien décapé; la pellicule éclate alors sur-le-champ, et se détache par fragments du phosphore. En continuant cette opération tant qu'il y a encore du phosphore non altéré, on peut obtenir en peu de temps une assez grande portion de cette pellicule blanche. Dans cet état, le phosphore est d'un blanc de lait et parfaitement opaque, mais il a conservé sa mollesse; de sorte qu'on peut, en le pétrissant, le réduire en une masse qui, quand on en a exprimé l'eau, ressemble à la cire blanche. Du reste, il répand dans l'air des fumées et luit comme le phosphore ordinaire. Les premières expériences faites pour déterminer en quoi le phosphore opaque diffère du phosphore transparent, conduisirent à la supposition qu'il était une combinaison de phosphore et d'eau, un hydrate de phosphore. Mais *H. Rose* a fait voir que ce phosphore perd dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, toute son eau, sans changer de propriétés. Il ne consiste donc qu'en une modification allotropique du phosphore, devenu moins fusible qu'auparavant. Il fond sous l'eau à  $+43^{\circ}$  et repasse à son état de transparence ordinaire, sans éprouver un changement de poids. Si l'on chauffe doucement le

phosphore après l'avoir placé dans une dissolution de potasse dans l'alcool contenant 20 à 30 pour cent d'eau, il fond, d'après *Boettger*, avec un faible dégagement de gaz, et devient à l'instant même transparent et incolore. Refroidi dans la liqueur, il reste pendant longtemps à l'état liquide; lorsqu'au contraire on décante la solution alcoolique et qu'on la remplace immédiatement par de l'eau glacée, il se solidifie, devient d'un blanc de neige, et si cassant, qu'on peut, en le comprimant sous l'eau, le réduire en une poudre cristalline. Il se solidifie également dans la liqueur alcaline alcoolisée, si on la refroidit à quelques degrés au-dessous de zéro. Après ce traitement par la potasse et l'alcool, le phosphore présente plusieurs particularités. La liqueur spiritueuse ayant été décantée et remplacée par de l'eau à  $+15^{\circ}$ , il ne se solidifie pas, même après un grand laps de temps. Si on le touche alors avec une tige de fer, il se fige instantanément. Lorsqu'on l'agite avec de l'eau, de manière à le diviser en plusieurs globules, et qu'on touche un de ceux-ci avec la tige de fer, ils se figent tous simultanément. Conservé pendant longtemps sous l'eau sans être touché avec du fer, il finit par se solidifier, et ressemble alors à la cire blanche. Quand, après avoir décanté la liqueur alcoolique, on chauffe le phosphore fondu pendant environ trois minutes avec une solution de potasse caustique, qu'on décante ensuite cette dernière et qu'on lave le phosphore à l'eau à zéro, pour le débarrasser de la liqueur alcaline, il se fige quelquefois en conservant toute sa transparence. Les causes de ces différences n'ont pas encore été expliquées d'une manière satisfaisante.

*Thénard* a découvert, dans l'agrégation du phosphore, une particularité qui consiste en ce que, par un refroidissement subit, par exemple, quand on jette le phosphore dans de l'eau à la glace, après l'avoir fait fondre, il acquiert, par cette solidification instantanée, une couleur noire qui disparaît lorsqu'on vient à le faire fondre de nouveau.

La lumière produit en lui un autre changement, dont la nature intime n'est point connue, et qui, autant qu'on peut en juger jusqu'à présent, n'altère point sa densité. Elle lui fait prendre une teinte rouge. Ce changement a lieu non-seulement dans le vide, même dans celui du baromètre, mais encore dans le gaz nitrogène, dans le gaz hydrogène, dans le gaz carbure hydrique, sous l'eau, l'alcool, l'huile et autres liquides. Quand on expose à la lu-

mière solaire du phosphore dissous dans de l'éther, dans de l'huile ou du gaz hydrogène, il se sépare sur-le-champ sous la forme de phosphore rouge. Il subit très-promptement cette modification dans la lumière violette, ou dans des vases en verre de la même teinte. La lumière du soleil le fait facilement entrer en fusion dans le gaz nitrogène; mais elle ne le fond pas dans le gaz hydrogène, et dans le vide du baromètre il se sublime sous la forme de brillantes écailles rouges.

On admet que la densité du phosphore est  $= 1,77$ . Mais elle n'a pas été déterminée avec assez d'exactitude pour qu'on sache si elle présente des différences, suivant que le phosphore est incolore et transparent, blanc, rouge ou noir. Sa chaleur spécifique est, d'après *Régnauld*,  $= 0,1877$ ; mais d'après *Dulong* et *Petit*, elle serait environ le double, c'est-à-dire,  $= 0,385$ . Dans son état demi-transparent ordinaire, le phosphore est, à zéro et au-dessous, cassant, et présente, quand on le brise, une cassure cristalline rayonnée. A la température moyenne de l'air, il est flexible et mou, à peu près comme la cire. Mais on ne doit pas le manier comme un autre corps, car il s'enflamme très-facilement, quelquefois quand on y songe le moins, et sans cause apparente; les plaies produites par les brûlures du phosphore sont très-douloureuses et lentes à guérir. Sa mollesse le rend très-difficile à réduire en poudre; pour le diviser, on le fait fondre à  $+40^{\circ}$  sous l'eau, et on l'agite fortement avec ce liquide, jusqu'à ce qu'il se soit figé. Par ce moyen, on l'obtient sous forme de globules, dont on sépare les plus petits des plus grands par lavage et décantation; ces derniers sont ensuite soumis au même traitement. D'après *Boettger*, cette division du phosphore est facilitée d'une manière remarquable quand on le fait fondre avec une solution d'urée dans 8 à 10 parties d'eau, et qu'on l'agite ensuite avec la liqueur. Les globules deviennent alors beaucoup plus petits, et la masse, bien divisée par l'agitation, peut être refroidie par une addition d'eau froide, sans qu'il s'y forme des globules plus grands. On enlève ensuite l'urée par des lavages à l'eau froide, en ayant la précaution de tenir le phosphore toujours couvert d'eau, et on conserve sous l'eau la poudre ainsi obtenue.

Le phosphore entre en fusion à  $+35^{\circ},8$ ; à l'état liquide il est transparent et incolore. Immédiatement avant de fondre, il se dilate, d'après les expériences d'*Erman* fils, de  $3,14$  pour cent de

son volume. Lorsqu'on fait fondre du phosphore dans un gaz exempt d'oxygène et qu'on l'y chauffe de plus en plus, il commence, à  $+ 103^{\circ}$ , à répandre des fumées et à se vaporiser. A  $+ 290^{\circ}$ , il entre en ébullition, et se transforme en un gaz incolore, qui se condense dans le col de la cornue en gouttes limpides, lesquelles coulent peu à peu dans le récipient et s'y solidifient. Il arrive alors parfois que quelques gouttes, après s'être refroidies dans le col de la cornue, y conservent la forme liquide pendant vingt-quatre heures et plus longtemps encore; mais elles passent instantanément à l'état solide et demi-transparent lorsqu'on les touche avec un corps dur. La distillation du phosphore peut être employée comme un moyen de purification; les substances dont on se sert pour le préparer étant quelquefois assez impures, il peut renfermer de l'arsenic, de l'étain et de l'antimoine, qui restent, après la distillation, sous forme de phosphures dans la cornue, car ils sont moins volatils que le phosphore. La vapeur de phosphore a, d'après *Dumas*, une densité  $= 4,355$ , et, d'après *Mitscherlich*,  $= 4,58$ . Mais cette vapeur représente, comme cela a lieu pour le soufre, un certain état allotropique, et sa densité ne correspond pas à celle que le phosphore doit posséder par rapport à son poids atomique; ce dernier conduit au nombre 2,1678, ou seulement à la moitié de celui qui vient d'être cité, et nous verrons plus bas que le phosphore entre, suivant ce dernier poids spécifique, dans la composition du gaz phosphure hydrique.

Le poids atomique du phosphore est  $= 196,143$ , et son symbole est P. Ses combinaisons se font toujours par un atome double, qui est représenté par P et pèse 392,285.

Nous avons dit plus haut que le phosphore devait son nom à la propriété qu'il possède de luire dans l'obscurité. Cette propriété de répandre dans un endroit obscur une faible lumière, suffisante pour être vue mais non pour éclairer, a été considérée comme le résultat d'une légère combustion, parce que le phosphore se combine avec l'oxygène de l'air aux températures ordinaires de l'atmosphère, et même au-dessous de zéro. Mais telle ne peut pas être la cause de la phosphorescence, car le phénomène de lumière qui accompagne l'oxydation du phosphore repose sur une production de chaleur allant souvent jusqu'à l'inflammation. Dans le cas dont nous parlons, il en est tout autrement; et si, pendant ce



dégagement de lumière provenant d'une absorption d'oxygène, il se produit un peu de chaleur, c'est une quantité si petite, que la température du phosphore n'en est pas sensiblement élevée, quand l'air froid a libre accès. En regardant avec attention un petit morceau de phosphore exposé à l'air, on s'aperçoit qu'il s'entoure d'une légère fumée blanche, et que c'est celle-ci qui répand de la lumière quand on porte le phosphore dans un endroit obscur. Ce cas est donc tout à fait analogue à celui dans lequel se trouve le soufre, frotté dans l'obscurité contre une brique chaude, dont la température n'est pas assez élevée pour déterminer l'inflammation du soufre. Dans l'une et l'autre circonstance, c'est une vaporisation accompagnée d'un phénomène lumineux; avec cette différence que la vapeur du phosphore est en même temps oxydée, d'où résulte une légère élévation de température. La preuve que le dégagement de lumière tient à une cause indépendante de celle qui provoque le dégagement de chaleur et repose sur la combinaison du phosphore avec l'oxygène, nous est fournie par le fait que le phosphore luit aussi dans les gaz nitrogène et hydrogène exempts de gaz oxygène, ainsi que dans le vide, même dans celui du baromètre. Ce dégagement de lumière continue jusqu'à ce que l'espace renferme une quantité de phosphore gazeux correspondante au pouvoir d'évaporation dont jouit le phosphore à la température donnée. Lorsqu'il a cessé de luire à une température plus basse, il devient de nouveau lumineux quand on élève peu à peu la température. Mais cette phosphorescence présente beaucoup de singularités, que nous ne pouvons encore expliquer. Ainsi, le phosphore luit dans certains gaz, et dans le gaz nitrogène mieux que dans aucun autre. Dans d'autres gaz, au contraire, il ne devient pas lumineux, et certains corps gazeux interrompent sur-le-champ la phosphorescence quand on les mêle, même en petite quantité, aux gaz dans lesquels elle avait lieu.

Le phosphore se vaporise dans le gaz oxygène exempt de nitrogène, mais il n'y devient lumineux que quand la température a été élevée jusqu'à  $+24^{\circ}$ . Alors il commence à luire avec vivacité; mais en même temps il s'oxyde si fortement, qu'il entre en fusion et s'enflamme bientôt. Quand on conserve du phosphore pendant longtemps dans du gaz oxygène, à une température de  $+15^{\circ}$ , on obtient de l'oxygène mêlé de phosphore gazeux, qui, introduit dans l'obscurité dans du gaz nitrogène ou dans de l'air at-

mosphérique, produit pendant quelques minutes une légère phosphorescence.

Les corps gazeux qui empêchent le phosphore de luire dans le gaz nitrogène ou dans l'air, quand on les mêle avec ces derniers, sont le chlore, le gaz hydrogène carburé au maximum (gaz élayle), le gaz sulfide hydrique, le gaz acide sulfureux, le sulfide carbonique, quelques corps volatils d'origine organique, tels que l'éther, l'alcool, le naphte, le pétrole, l'huile de térébenthine, la créosote, l'eupione. Probablement leur nombre est beaucoup plus grand encore. Cependant, la phosphorescence n'est pas arrêtée par d'autres corps ayant la plus grande analogie avec ces derniers, tels que, par exemple, le brôme gazeux, l'acide chlorhydrique, le camphre, le carbonate ammonique. Il paraît que, dans ce cas, le phosphore perd, avec la propriété de luire, celle de s'oxyder dans l'air; de sorte que l'influence de ces corps, quoique fondée parfois sur une action chimique, semble être principalement de nature catalytique.

Le phosphore luit beaucoup plus fortement dans l'air raréfié que sous la pression ordinaire de l'atmosphère; aussi faut-il augmenter la quantité des corps gazeux qui l'empêchent de devenir lumineux, en proportion de la raréfaction de l'air. D'après *Graham*, le phosphore peut être chauffé jusqu'à  $+ 100^{\circ}$  dans de l'air mêlé avec un volume égal de gaz carbure hydrique, connu sous le nom de gaz oléfiant, sans qu'il devienne lumineux ni s'enflamme. A la température de  $+ 13^{\circ}$ , le phosphore cesse de luire dans un volume donné d'air, quand on y ajoute  $\frac{1}{450}$  de ce volume de gaz oléfiant,  $\frac{1}{150}$  de vapeur d'éther,  $\frac{1}{1820}$  de vapeur de naphte, et  $\frac{1}{4444}$  de vapeur d'huile de térébenthine. Dans ce cas, il n'y a point d'absorption d'oxygène, et le volume de l'air ne diminue pas d'une manière sensible en vingt-quatre heures. *Graham* a trouvé que quand l'air était raréfié d'un sixième, il fallait un pour cent de gaz oléfiant pour empêcher la phosphorescence, tandis que 2,  $3\frac{1}{3}$  et 10 pour cent étaient nécessaires, suivant que l'air était raréfié de moitié, de deux tiers ou de neuf dixièmes.

Quand on conserve du phosphore dans une fiole sous l'eau, il s'oxyde aux dépens de l'air contenu dans l'eau, et se convertit, partie en oxyde, partie en acide phosphoreux, tandis que l'eau devient acidule. Cette eau possède la singulière propriété de luire, dans une bouteille bien bouchée, toutes les fois qu'on l'agite, et

de répandre quelquefois, sans cause extérieure appréciable, une lueur qui se dissipe instantanément. Lorsqu'on découpe une figure du milieu d'un morceau de papier noir, qu'on colle ce papier sur la bouteille et qu'on porte celle-ci dans un endroit obscur, on y voit paraître une figure lumineuse chaque fois qu'on secoue la bouteille. Si l'on enlève le bouchon ou qu'on ne l'ajuste pas bien, l'eau perd de suite sa propriété de luire, et ne la recouvre que quand la bouteille est restée exactement bouchée pendant quelque temps. C'est là encore un phénomène dont nous n'avons point l'explication.

*Phosphore et oxygène.* L'affinité du phosphore pour l'oxygène se manifeste déjà à quelques degrés au-dessous de zéro, et croît, à partir de là, avec la température; mais, ainsi que nous l'avons vu, elle est aussi en rapport avec sa faculté de luire; de sorte que les circonstances qui sont favorables à l'une le sont aussi à l'autre. Cela paraît tenir à ce que le gaz dans lequel il se vaporise avec dégagement de lumière favorise aussi l'oxydation par influence catalytique, et sans y prendre part. C'est pour cela qu'il se vaporise à de basses températures dans du gaz oxygène parfaitement exempt de gaz nitrogène, sans éprouver aucune oxydation, tandis que dans l'oxygène mêlé de nitrogène il se vaporise et s'oxyde *en même temps*.

Dans l'air atmosphérique, le phosphore s'enflamme, sous la pression ordinaire, à une température de  $+75^{\circ}$ , et brûle avec une flamme très-brillante, en dégageant beaucoup de chaleur et produisant de l'acide phosphorique. D'après les expériences de *Walter*, il se dégage pour chaque atome d'oxygène, qui forme avec le phosphore de l'acide phosphorique, deux fois autant de chaleur que quand un atome d'oxygène s'unit à l'hydrogène pour former de l'eau. Le produit de la combustion, l'acide phosphorique solide, suit, pour la majeure partie, le courant d'air, dans lequel il s'élève sous forme de neige blanche. Mais, à la place qu'avait occupée le phosphore, on trouve un résidu blanc taché de points rouges. La masse blanche est de l'acide phosphorique, qu'on peut dissoudre dans l'eau, et le corps rouge qui reste alors est de l'oxyde phosphorique.

Sous des influences catalytiques, le phosphore s'enflamme souvent à l'air, à des températures beaucoup moins élevées, et c'est pour cela qu'il est si dangereux de toucher le phosphore avec les

maïns nues. La combustion du phosphore dans l'air raréfié en fournit la meilleure preuve; il s'y enflamme en général plus facilement que sous la pression ordinaire de l'atmosphère. Ainsi, sous le récipient d'une machine pneumatique, il prend feu spontanément, quand on le mêle avec de la résine et qu'on le place sur un peu de coton; il brûle alors avec une flamme faible, mais qui s'élève assez haut pour être visible. L'expérience ne réussit qu'autant que le corps de pompe est large et que la raréfaction de l'air s'opère promptement. On peut aussi visser un petit vase contenant le phosphore à un récipient dans lequel le vide a été fait d'avance; en ouvrant le tuyau de communication, l'inflammation a lieu également. On peut aussi remplacer la résine par le soufre. Lorsqu'on introduit sous le récipient de la machine pneumatique un bâton sec de phosphore saupoudré de résine ou de soufre, on remarque qu'en faisant le vide le phosphore commence à luire davantage dans les points saupoudrés, et que l'éclat de la lumière augmente avec la raréfaction de l'air, jusqu'à ce que le phosphore s'enflamme à la fin. L'action qu'exerce la résine ou le soufre dont le phosphore est saupoudré, ou le coton dans lequel on l'enveloppe, paraît s'expliquer par une observation faite par *Bache*, d'après laquelle la poudre d'un grand nombre de corps, par exemple, du charbon, des sulfures métalliques, des sels, de la chaux, de la craie, des alcalis, quand on en saupoudre le phosphore par places, détermine déjà, sous la pression ordinaire de l'air, une élévation de température suffisante pour faire fondre le phosphore; si la température de l'air est de  $+16^{\circ}$  et au delà, le phosphore s'enflamme, même sous la pression ordinaire, à l'un de ces points saupoudrés, surtout lorsqu'on a employé à cet effet de la poudre de charbon.

Si le phosphore s'oxyde lentement aux dépens de l'air, il forme un degré d'oxydation inférieur, appelé acide phosphoreux. Cet acide se condense au moment de sa formation dans la vapeur de phosphore, en attirant l'humidité de l'air, et donnant ainsi naissance à la fumée qui entoure le phosphore dans l'air. Cette fumée se dépose alors sur le phosphore et autour de lui, sous forme d'une liqueur acide; le phosphore en est bientôt tellement enveloppé, qu'il cesse d'être lumineux, quoique l'acide phosphoreux lui-même continue d'absorber l'oxygène de l'air, pour se transformer en majeure partie en acide phosphorique. Si le

phosphore est placé de manière que la liqueur acide puisse s'en égoutter, ou s'il a été posé sur un corps poreux qui absorbe ce liquide, il continue de s'oxyder tant qu'il en reste une portion. La chaleur qui se dégage dans ce cas est trop faible pour élever sensiblement la température du phosphore; mais lorsqu'on met ensemble plusieurs morceaux de phosphore, ils s'échauffent réciproquement assez pour prendre feu tôt ou tard, et brûler en se convertissant en acide phosphorique.

Le phosphore se combine avec l'oxygène en 4 proportions différentes, qui appartiennent toutes à la classe des acides. Ce sont l'oxyde phosphorique  $=P^2O$ , l'acide hypophosphoreux  $=PO$ , l'acide phosphoreux  $=PO^3$ , et l'acide phosphorique  $PO^5$ . Ces combinaisons seront décrites à l'article *Acides*. Le degré d'oxydation le plus élevé du phosphore, l'acide phosphorique, ne présente pas moins que 3 modifications isomériques.

*Phosphure d'hydrogène.* Le phosphore ne se combine pas directement avec l'hydrogène. Il s'évapore dans ce gaz; ses vapeurs font augmenter un peu le volume de l'hydrogène, et le rendent lumineux dans l'obscurité, quand on le mêle avec de l'air atmosphérique.

On croyait autrefois que le phosphore et l'hydrogène pouvaient se combiner dans différentes proportions, de manière à donner naissance à plusieurs gaz particuliers; mais depuis on a trouvé que le gaz phosphure hydrique avait toujours la même composition, et que, s'il jouissait de propriétés différentes, cela paraissait tenir aux états allotropiques différents dans lesquels le phosphore se trouve dans la combinaison.

Nous connaissons jusqu'à présent deux proportions dans lesquelles le phosphore se combine avec l'hydrogène; l'une se présente sous forme gazeuse: c'est le gaz phosphure hydrique; l'autre à l'état solide: c'est le phosphure d'hydrogène.

En 1783, *Gengembre* découvrit un gaz qui s'enflammait spontanément à l'air; il l'obtint en faisant bouillir du phosphore avec une dissolution de potasse pure. Ce gaz excita une grande attention; mais on trouva qu'il suffisait de le conserver sur l'eau ou sur le mercure pour lui faire perdre sa propriété caractéristique; et comme il n'était pas rare qu'en pareil cas il se déposât une couche mince de phosphore contre les parois de la cloche ou à la surface du liquide isolant, on admit que dans ce phénomène le

gaz se réduisait en un autre phosphure hydrique moins riche en phosphore. *Davy* trouva plus tard qu'en faisant bouillir une dissolution concentrée d'acide phosphoreux, on obtenait un gaz phosphure hydrique dépourvu de la propriété de s'enflammer spontanément à l'air, et qui paraissait différer des phosphures d'hydrogène connus précédemment. Plusieurs chimistes cherchèrent dès lors à déterminer la composition relative de ces gaz. Parmi les analyses qui furent faites dans ce but, on distingue principalement celles de *Dumas* et de *H. Rose*. *Dumas* crut trouver que le gaz découvert par *Davy* était composé d'un atome de phosphore sur trois atomes d'hydrogène, mais que le gaz spontanément inflammable contenait un atome de phosphore sur deux atomes d'hydrogène. *Rose* trouva au contraire que le gaz spontanément inflammable était une combinaison d'un atome de phosphore avec trois atomes d'hydrogène, et que le gaz obtenu par *Davy*, quoique moins riche en hydrogène, contenait cependant toujours plus de deux atomes de ce corps pour un atome de phosphore, et paraissait par conséquent n'être qu'un mélange de deux gaz. Enfin, en reprenant ces recherches, *Rose* réussit à démontrer, par un travail opiniâtre, que tous ces gaz en apparence si différents ont exactement la même composition, et ne sont que des modifications isomériques. *Rose* parvint aussi à transformer à volonté ces gaz l'un dans l'autre. Il n'existe donc qu'un seul gaz phosphure hydrique affectant deux modifications allotropiques, savoir, le gaz spontanément inflammable et le gaz non spontanément inflammable.

*Gaz phosphure hydrique spontanément inflammable.* On prépare ce gaz de plusieurs manières. *H. Rose* recommande de mêler dans une cornue (pl. I, fig. 1) de la chaux éteinte en poudre (hydrate calcique sec) avec un grand excès de phosphore coupé en petits morceaux, et de chauffer la cornue d'abord dans de l'eau bouillante, puis sur une petite lampe allumée. Le gaz doit être recueilli ou sur du mercure, ou sur de l'eau que l'on a fait bouillir quelque temps pour la purger d'air atmosphérique, et qu'on a saturée de sel marin, afin d'y rendre le gaz moins soluble. Dans ce cas, il se vaporise beaucoup de phosphore en se mêlant au gaz, chargé de vapeur aqueuse. Pour l'en débarrasser, il faut le faire passer à travers un tube très-long, rempli de petits morceaux de chlorure calcique, et entouré extérieurement d'un mélange réfri-

gérant. La vapeur aqueuse est condensée par le chlorure calcique et le phosphore par le froid, de sorte que le gaz se trouve, à son issue du tube, purgé de l'une et de l'autre. Au commencement de l'opération il est assez pur ; mais à mesure que le phosphore commence à diminuer au milieu de la chaux éteinte, et que la température s'élève, il se produit aussi du gaz hydrogène libre, dont la quantité s'accroît considérablement vers la fin de l'opération. La production du gaz phosphure hydrique est due, dans cette expérience, à ce qu'une partie du phosphore s'oxyde aux dépens de l'eau contenue dans l'hydrate calcique, et forme un acide qui se combine avec la chaux, tandis que l'hydrogène de l'eau, qui, à l'état naissant, se trouve en contact avec du phosphore fondu, se combine avec ce dernier pour former le phosphure hydrique. Voilà pourquoi il est nécessaire d'employer le phosphore en grand excès.

D'après *Thomson*, on obtient ce gaz très-commodément, en mettant du phosphure calcique dans un flacon disposé comme pl. I, fig. 8, et en versant dessus de l'acide chlorhydrique étendu. Le calcium se combine alors avec le chlore, et l'hydrogène de l'acide avec le phosphore. Le gaz dégagé contient, d'après les expériences de *Dumas*, environ treize centièmes de son volume de gaz hydrogène.

*Gengembre* préparait le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable, en faisant bouillir, dans une cornue, une forte solution de potasse caustique avec du phosphore. Ce dernier s'oxyde aux dépens de l'eau et forme de l'acide hypo-phosphoreux, qui se sature de potasse, tandis que l'hydrogène dégagé, se trouvant en contact avec du phosphore fondu, se combine avec lui. Le gaz produit dans cette opération contient, d'après *Dumas*, 50 à 53 centièmes de son volume de gaz hydrogène. Au reste, ce procédé présente une difficulté : c'est que souvent, à l'instant où le gaz commence à se dégager, il se produit dans la cornue une forte détonation, qui ordinairement ne brise point le vase, mais détruit l'opération, parce que la cornue se remplit aussitôt après d'eau, qu'elle aspire de la cuve dans laquelle son col est plongé.

Pour obvier à cet inconvénient, il suffit de se servir d'une cornue tubulée, et d'y faire passer, pendant dix à quinze minutes, un courant de gaz hydrogène, pour en chasser l'air, avant de faire

bouillir la liqueur. On ne recueille alors le gaz que quand la majeure partie de l'hydrogène introduit dans la cornue a été chassée.

Le gaz phosphure hydrique est incolore. Mis en contact avec l'air atmosphérique, ce gaz s'enflamme spontanément et brûle avec la flamme ordinaire du phosphore. Une bulle qui creève à la surface de l'eau ou du mercure s'allume avec une petite explosion, et laisse après elle une belle couronne de fumée, qui s'élève dans l'air en se dilatant. Le gaz s'enflamme encore de lui-même à l'air quand la température est au-dessous de  $-15$  degrés, même lorsqu'il est très-chargé de gaz hydrogène libre. Si l'on fait passer des bulles d'hydrogène phosphoré dans une cloche remplie de gaz oxygène, elles y brûlent avec un éclat extraordinaire. Mais il arrive parfois que quelques-unes de ces bulles ne s'allument pas; dans ce cas, la première qui s'enflamme ensuite produit une explosion, qui d'ordinaire n'est point dangereuse, mais qui demande cependant qu'on se tienne sur ses gardes.

Lorsqu'une bulle de ce gaz se dégage dans l'air sans s'enflammer, elle répand une odeur des plus fétides, qui a quelque ressemblance avec celle du poisson pourri. Les indications sur les quantités de ce gaz que l'eau peut dissoudre varient entre  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{1}{50}$  de son volume; ces différences tiennent à ce que le gaz est mêlé avec des quantités plus ou moins grandes de gaz hydrogène. La dissolution a la même odeur que lui, et une saveur désagréable. Elle n'est point lumineuse dans l'obscurité. Elle se conserve bien dans des vaisseaux fermés. L'ébullition en chasse le gaz sans altération.

Le gaz phosphure hydrique est aussi absorbé par l'acide sulfurique concentré, sans être immédiatement décomposé. Lorsqu'on mêle l'acide avec de l'eau aussitôt que l'absorption est terminée, le gaz en est chassé avec effervescence, et se trouve alors avoir perdu la propriété de s'enflammer à l'air. Si, au contraire, on abandonne la solution à elle-même, le gaz commence, au bout de quelques heures, à réagir sur la composition de l'acide; il s'oxyde à ses dépens, de manière à donner naissance à de l'acide phosphorique et de l'eau, tandis qu'il se forme de l'acide sulfureux, et que la liqueur est troublée par du soufre précipité. A une température de  $+15^{\circ}$ , cette réaction est achevée avant vingt-quatre heures. L'acide sulfurique anhydre condense aussi le gaz, mais il en est décomposé instantanément.



*Gaz phosphure hydrique non spontanément inflammable.* On l'obtient en chauffant dans une cornue une dissolution très-concentrée d'acide phosphoreux ou d'acide hypophosphoreux. Lorsqu'on se sert de l'acide phosphoreux, les  $\frac{3}{4}$  du contenu de cet acide en phosphore passent à l'état d'acide phosphorique, et  $\frac{1}{4}$  seulement se transforme en gaz phosphure hydrique. Lorsqu'on emploie au contraire l'acide hypophosphoreux, la moitié du contenu de cet acide en phosphore passe à l'état d'acide phosphorique, et l'autre moitié se change en gaz phosphure hydrique. Dans l'une et l'autre expérience, l'eau est décomposée, et c'est elle qui fournit l'hydrogène contenu dans le gaz phosphure hydrique. Le gaz préparé de cette manière est pur, lorsqu'on n'a pas élevé la température mal à propos, ce qui décompose une portion du gaz en phosphore qui reste, et en hydrogène qui se dégage. *H. Rose* a découvert plus tard un moyen très-facile de préparer ce gaz. Ce moyen consiste à faire bouillir du phosphore avec une dissolution de potasse caustique dans de l'alcool mêlé d'un peu d'eau. On obtient ainsi facilement une grande quantité de ce gaz, mêlé seulement avec 3 à 4 pour cent de gaz hydrogène. Ce mode de préparation du gaz phosphure hydrique est préférable à tous les autres, surtout quand on veut l'employer à des réactions chimiques ou à produire d'autres phosphures; car alors le gaz non spontanément inflammable est d'un usage plus commode. En faisant passer le gaz à travers un tube chargé de chlorure calcique, on le débarrasse des vapeurs alcooliques; mais comme il distille en même temps beaucoup d'alcool, il vaut mieux luter à la cornue un petit récipient tubulé, extérieurement refroidi, pour y condenser la majeure partie de l'alcool; après quoi on fait passer le gaz, au sortir de la tubulure du récipient, à travers le chlorure calcique, pour le recueillir ensuite ou s'en servir à volonté.

La cause de l'inflammabilité ou de la non-inflammabilité du gaz phosphure hydrique tient évidemment aux états allotropiques différents du phosphore qu'il renferme. Plusieurs circonstances contribuent à rendre tantôt spontanément inflammable le gaz qui ne l'était pas, tantôt à rendre non spontanément inflammable le gaz qui s'enflammait spontanément; et il est remarquable que les mêmes circonstances qui servent à augmenter les propriétés lumineuses ou l'inflammabilité du phosphore à l'air, contribuent

aussi à rendre le gaz spontanément inflammable, tandis que celles qui s'opposent à ce que le phosphore luise ou s'oxyde à l'air agissent d'une manière semblable sur le gaz phosphure hydrique. Quoique le gaz ne prenne pas feu par le seul contact de l'air, il acquiert cependant cette propriété, et il détone, lorsqu'après l'avoir mêlé avec de l'air, on diminue rapidement la pression qu'il supporte. Ce phénomène, observé pour la première fois par *Houton-Labillardière*, se produit de la manière suivante : on mêle le gaz avec de l'air atmosphérique ou avec du gaz oxygène, dans une éprouvette, sur du mercure; on environne l'éprouvette d'un grillage en fil de fer, pour se garantir des éclats, si le vase venait à se casser; ensuite, en élevant l'éprouvette de manière que le mercure y soit de deux décimètres environ au-dessus du niveau de celui du bain, lorsqu'on opère à la température de  $+20$  degrés, il se produit tout à coup une détonation dans le vase. Quand la température est au-dessous de  $+20$  degrés, il faut raréfier davantage le mélange pour en opérer la combustion.

*Rose* a trouvé que, par la conservation sur le mercure, le gaz spontanément inflammable perd souvent sa propriété caractéristique sans déposer du phosphore ni sans changer de volume; mais, avant de le recueillir, il faut l'avoir fait passer par un tube refroidi, pour lui enlever le phosphore gazeux. Par conséquent, cette transformation ne consiste qu'en ce que le gaz passe insensiblement à l'état de gaz dépourvu de la faculté de s'enflammer spontanément. D'un autre côté, *Rose* a quelquefois trouvé que le gaz non inflammable spontanément acquérait cette propriété par la conservation, principalement lorsque le gaz contenait une grande quantité d'air atmosphérique, au milieu duquel il lui est arrivé ordinairement de faire explosion spontanément après quelque temps. Cependant, la plus belle preuve à l'appui de la propriété qu'ont ces gaz de se transformer l'un dans l'autre, est la suivante : *Rose* a trouvé que plusieurs combinaisons du chlore, telles que les chlorides titanique et stannique, le surchlorure antimonique et le chlorure aluminique, ont la propriété d'absorber le gaz phosphure hydrique; ce gaz se combine en outre avec les acides iodhydrique et bromhydrique. Or, des quantités égales de chacun de ces corps absorbent des volumes égaux des deux modifications du gaz phosphure hydrique. Lorsqu'on met ces combinai-

sons du gaz phosphure hydrique en contact avec l'eau, le gaz se dégage à l'état de gaz non inflammable spontanément, quelle que soit la modification allotropique primitivement absorbée. Lorsqu'on vient, au contraire, à arroser une pareille combinaison avec de l'ammoniaque caustique liquide (dissolution d'ammoniaque dans l'eau), le gaz se dégage à l'état de gaz spontanément inflammable, quand bien même le chlorure aurait absorbé l'autre modification du phosphure hydrique.

*Graham* a fait de nombreuses expériences sur les transformations d'un gaz phosphure hydrique dans l'autre. Il a découvert plusieurs circonstances qui détruisent l'inflammabilité spontanée. Ainsi, lorsque le mercure sur lequel on a recueilli le gaz spontanément inflammable contient la moindre trace de potassium, par exemple, 1 grain seulement sur 50 livres de mercure, le gaz cesse de s'enflammer spontanément. Le pétrole et les huiles volatiles détruisent aussi cette propriété, même quand il n'y a que des traces de ces liquides. Les corps poreux, tels que du plâtre coulé et de l'argile cuite, exercent la même action, quand on les introduit à travers le mercure dans le gaz. Pendant que l'air atmosphérique contenu dans les pores est remplacé par du gaz phosphure hydrique, il se manifeste une légère fumée, et peu de temps après le gaz a cessé d'être spontanément inflammable. Des charbons ardents qu'on plonge dans le mercure pour les éteindre, et qu'on introduit ensuite dans le gaz, exercent la même action, et d'une manière d'autant plus prononcée, que leur volume est plus grand relativement à celui du gaz. Si le volume du charbon est le  $\frac{1}{50}$  ou  $\frac{1}{60}$  de celui du gaz, l'effet est accompli au bout de cinq minutes. Le charbon éteint sous l'eau n'opère aucun changement. Si l'on humecte d'un peu d'acide sulfurique les parois intérieures du vase destiné à contenir le gaz, ou qu'on introduise dans le gaz, à travers le mercure, un peu d'alcool ou d'éther, l'inflammabilité spontanée est détruite en peu d'heures. D'autres gaz agissent moins rapidement et d'une manière moins prononcée;  $\frac{1}{20}$  de gaz acide chlorhydrique,  $\frac{1}{10}$  de gaz oxyde nitrique,  $\frac{1}{2}$  de gaz sulfide hydrique,  $\frac{1}{3}$  de gaz ammoniac, et un volume égal de gaz carbure hydrique au maximum (gaz oléfiant), détruisent également cette propriété.

D'un autre côté, *Graham* a trouvé que la plus petite portion d'une combinaison de nitrogène et d'oxygène communiquait au

gaz non inflammable la propriété de s'enflammer spontanément. Il n'a pu déterminer quelle était cette combinaison; mais le moyen de l'obtenir et de l'employer est le suivant. On introduit une goutte d'acide nitrique concentré dans un petit vase de verre propre à recevoir le gaz; on remplit ce vase de mercure, et on le renverse dans cet état dans la cuve à mercure. Par suite de l'action qu'exerce l'acide nitrique sur le mercure, il se forme du gaz oxyde nitrique et du nitrate mercureux. Le gaz oxyde nitrique se présente sous forme d'une bulle d'air assez grande au-dessus du mercure. Tout étant ainsi disposé, on remplit le vase de verre de gaz phosphure hydrique non spontanément inflammable, ou de gaz hydrogène. Le gaz phosphure hydrique ne devient pas par là spontanément inflammable; mais ce mélange gazeux, après avoir séjourné pendant quelques heures au-dessus du mercure, acquiert, à un haut degré, la propriété de s'enflammer spontanément, dès qu'on le mêle avec 60 fois son volume de gaz phosphure hydrique non spontanément inflammable. *Graham* pense que la matière réellement active, dans ce cas, n'excède pas  $\frac{1}{10000}$  à  $\frac{1}{1000}$  du volume du gaz modifié. Si la matière active est ajoutée en plus grande quantité, par exemple, de manière à occuper  $\frac{1}{100}$  du volume du gaz phosphure hydrique, elle cesse de produire ce changement. Je ne sache pas que cette expérience ait été répétée par d'autres chimistes.

Les deux gaz phosphure hydrique ont, du reste, les mêmes propriétés chimiques et la même densité. Il est difficile de déterminer celle-ci avec exactitude jusqu'aux dernières décimales; *Rose* a trouvé, dans plusieurs expériences, que la densité variait de 1,175 à 1,191; entre ces deux extrêmes doit se trouver le nombre exact. D'après ce même chimiste, le potassium, chauffé dans l'un ou l'autre de ces gaz, s'enflamme aux dépens du phosphore avec lequel il se combine, et il reste, après le refroidissement du gaz, une quantité d'hydrogène pur, égale à une fois et demie le volume du gaz employé. Il constata aussi que ces deux gaz renferment, sur 100 parties en poids, 91,29 parties de phosphore et 8,71 parties d'hydrogène, ce qui équivaut à 1 atome de phosphore et 3 atomes d'hydrogène, et correspond à la composition du gaz ammoniac, formé de 1 atome de nitrogène et 3 atomes d'hydrogène, et contenant aussi une fois et demie son volume de gaz hydrogène. La composition du gaz phosphure hy-

drique est donc analogue à celle du gaz ammoniac. Or, il a été prouvé rigoureusement que ce dernier gaz est composé de 1 volume de nitrogène et de 3 volumes d'hydrogène, qui, au moment de leur union, se sont condensés de 4 à 2 volumes. La même chose doit donc avoir lieu pour le gaz phosphore hydrique, c'est-à-dire qu'il doit renfermer la moitié de son volume de phosphore gazeiforme. Dans ce qui précède, nous avons vu que si le gaz du phosphore contient un nombre d'atomes simples égal au nombre d'atomes contenu dans un même volume de gaz oxygène ou de gaz hydrogène, sa densité sous forme de gaz sera  $= 2,1678$ . En ajoutant le poids de 1 volume de phosphore gazeiforme à celui de 3 volumes de gaz hydrogène ( $= 0,2064$ ), on a le poids de 2 volumes de gaz phosphore hydrique, dont la moitié, ou 1 volume, est  $= 1,1871$ , nombre qui, par conséquent, exprime la densité du gaz phosphore hydrique trouvé par le calcul, et approche de la moyenne des deux nombres déjà cités que donne la pesée directe. L'équivalent du gaz phosphore hydrique est représenté par  $\text{PH}^3$ , et pèse 429,72.

J'ai dit plus haut que ces gaz étaient solubles dans l'eau. *H. Davy* a trouvé que l'eau absorbe un huitième de son volume de gaz non spontanément inflammable; d'après *Graham*, l'alcool de 0,85 de densité en dissout la moitié de son volume, et l'éther et l'essence de térébenthine peuvent en absorber trois fois et demie leur volume. Le gaz phosphore hydrique qu'on fait passer sur des oxydes métalliques chauffés, en s'y prenant comme pour la réduction par l'hydrogène, est décomposé : l'hydrogène s'oxyde seul, tandis qu'il se forme un composé de 2 atomes phosphore (1 équivalent) avec 3 atomes de métal, ou bien l'hydrogène et le phosphore s'oxydent tous deux, et l'on obtient un mélange de métal réduit et de phosphate, tandis qu'il se dégage de l'eau.

Le gaz phosphore hydrique ne se combine ni avec les alcalis, ni avec les terres; mais plusieurs dissolutions métalliques, par exemple, celles de cuivre, de plomb, d'étain et d'argent, sont décomposées, tant par le gaz que par sa solution aqueuse : il se forme des précipités bruns ou noirs, qui sont des combinaisons des métaux avec le phosphore, mais en proportions variables, parce que la réduction du métal est opérée aussi bien par le phosphore que par l'hydrogène, et qu'il se forme simultanément de l'eau et de l'acide phosphorique.

Le soufre, chauffé dans ce gaz, se transforme en gaz sulfide hydrique, tandis qu'il se dépose du phosphore. Le potassium y brûle à l'aide de la chaleur, en passant à l'état de phosphure et laissant du gaz hydrogène pur.

Il n'est pas impossible que le gaz phosphure hydrique prenne quelquefois naissance pendant la putréfaction d'animaux morts, aux dépens de certains organes de leurs corps qui contiennent du phosphore. Du moins l'odeur que répandent les poissons pourris permet de reconnaître très-distinctement la présence de ce gaz dans les émanations putrides. On a cru aussi que les flammes errantes connues sous le nom de *feux follets*, qui répandent une faible lueur et se montrent pendant les nuits d'été, près de la surface de la terre, dans certains endroits très-humides, provenaient d'un dégagement de gaz phosphure hydrique; mais cette supposition est en contradiction avec la propriété de ce gaz de brûler avec une flamme très-brillante. Ces feux follets durent quelquefois plusieurs minutes, et on n'a jamais remarqué qu'ils répandissent une odeur de phosphure hydrique. Leur véritable nature est entièrement inconnue.

*Phosphure d'hydrogène solide.* On obtient cette combinaison en traitant le phosphure potassique par l'eau. Elle se précipite alors sous la forme d'une poudre jaune. *Rose* l'a observée le premier, et *Magnus* en a déterminé la composition. D'après ce dernier, elle se décompose en phosphure hydrique et en phosphore par la fusion, laquelle toutefois exige une température plus élevée que celle nécessaire pour fondre le phosphore. La manière ordinaire de préparer le phosphure potassique n'étant pas sans difficultés, à cause de l'ignition qui se produit et qui fait éclater les vaisseaux, *Magnus* recommande, pour préparer ce corps, une autre méthode qui consiste à faire fondre ensemble du phosphore et du potassium sous l'huile de naphte. Le phosphure potassique qui se forme pendant que l'huile de naphte éprouve un violent bouillonnement, est une masse jaune, qu'il suffit de jeter dans l'eau, après avoir enlevé l'huile de naphte par la compression, pour obtenir le phosphure d'hydrogène solide. Cependant le phosphure d'hydrogène préparé par ce moyen n'est pas entièrement exempt des principes constituants de l'huile de naphte.

Ce corps a été plus tard étudié avec soin par *Leverrier*, qui a fait connaître un autre moyen de le préparer. Après avoir trouvé

que la poudre jaune que dépose le gaz phosphore hydrique, quand on le conserve longtemps sur de l'eau, était réellement ce phosphore d'hydrogène, il essaya de l'obtenir en enlevant à ce gaz une portion de son hydrogène. A cet effet, il mêla du gaz chlore (corps simple qui va être bientôt décrit) avec du gaz acide carbonique, et fit arriver successivement quelques bulles de ce mélange dans le gaz phosphore hydrique. L'addition du gaz acide carbonique avait seulement pour but d'étendre le chlore, qui, à l'état pur, se serait combiné tant avec le phosphore qu'avec l'hydrogène. Chaque bulle produisit à son arrivée une fumée jaunâtre qui déposa une poudre jaune, tant sur les parois du vase que dans l'eau, sur laquelle le gaz phosphore hydrique était recueilli, tandis que la combinaison du chlore avec l'hydrogène fut dissoute par l'eau; de sorte qu'à la fin tout le phosphore contenu dans le gaz se trouva transformé dans ce corps jaunâtre pulvérulent, qui se divisa facilement dans l'eau, et s'en sépara par la filtration. Après avoir été bien lavé avec de l'eau, il fut desséché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Le phosphore d'hydrogène ainsi obtenu est une poudre d'une belle couleur jaune, qui répand une faible odeur de phosphore, mais qui n'a point de saveur. Il change de couleur sous l'influence de la lumière solaire : il devient rougeâtre et sale, effet dû à une modification de l'état allotropique du phosphore. Il ne luit pas dans l'obscurité, et ne s'enflamme à l'air qu'après avoir été chauffé jusqu'à  $+150^{\circ}$ , température à laquelle il brûle comme le phosphore lui-même. Dans des gaz exempts d'oxygène libre, tels que les gaz nitrogène, hydrogène ou acide carbonique, il supporte une chaleur de  $+175^{\circ}$ , sans subir aucun changement; mais au delà de cette température, ses éléments se séparent et l'hydrogène se dégage, tandis que le phosphore se réunit en globules.

Le phosphore d'hydrogène est insoluble dans l'eau et l'alcool; mais, exposé sous ces liquides à l'action immédiate des rayons solaires, il se dissout peu à peu, en dégageant du gaz hydrogène. Dans ce cas, le phosphore est transformé en acide phosphorique aux dépens de l'oxygène de l'eau, dont l'hydrogène se dégage et se mêle avec celui provenant du phosphore. Le phosphore d'hydrogène est également détruit par le chlore pur; il se forme du chlorure phosphorique et de l'acide hydrochlorique, et ce dernier acide conserve la forme de gaz. Lorsqu'on fait tomber une goutte

d'acide nitrique concentré sur le phosphore d'hydrogène sec, celui-ci s'enflamme et brûle. Introduit dans des dissolutions de sels de cuivre ou d'argent neutres, il réduit les métaux, tandis qu'il se forme de l'acide phosphorique et de l'eau aux dépens de l'oxygène des métaux réduits, de sorte que la liqueur devient acide. Mêlé et chauffé avec du cuivre très-divisé, il cède son phosphore à ce métal avec dégagement de gaz hydrogène. En évaluant les quantités relatives des produits de décomposition, *Leverrier* reconnut que le phosphore d'hydrogène est composé, sur 100 parties, de 96,917 parties de phosphore, et de 3,083 parties d'hydrogène, ce qui correspond à un nombre égal d'atomes des deux corps. Sa composition peut donc être exprimée par  $HP$ ; son équivalent est  $=404,766$ .

*Phosphure de nitrogène.* Le phosphore ne se combine pas directement avec le gaz nitrogène, quoiqu'il se vaporise dans ce gaz avec dégagement de lumière, ainsi que nous l'avons déjà vu. Mais on peut obtenir cette combinaison par des voies indirectes. Jusqu'à présent nous ne connaissons qu'un composé de nitrogène et de phosphore; la découverte en est due à *H. Rose*. Avant lui, *H. Davy* était aussi parvenu à le produire; mais il le regarda comme une combinaison de chlorure phosphorique avec l'ammoniaque.

D'après *Rose*, on prépare le phosphure de nitrogène par le moyen suivant. On introduit du chlorure phosphoreux ammoniacal, combinaison qui sera décrite à l'article *Sels d'ammoniaque*, dans une boule soufflée au milieu d'un tube barométrique, et on le chauffe jusqu'au rouge, pendant qu'on fait passer à travers le tube un courant de gaz hydrogène préalablement séché sur du chlorure calcique. Le sel est décomposé par la seule action de la chaleur, et l'hydrogène ne sert, dans ce cas, qu'à le préserver du contact de l'air. Les produits de la décomposition sont du sel ammoniac (chlorure ammonique) qui se sublime, un peu de gaz ammoniac qui se dégage, et du phosphore réduit qui se dépose au milieu du sel ammoniac sublimé; enfin, on trouve dans la boule une poudre blanche qui ne s'altère plus quand on continue à le chauffer au rouge, et dont le poids s'élève à environ 21 pour cent du sel employé. C'est le phosphure de nitrogène.

Ce corps se présente sous forme d'une poudre blanche et lé-



gère; il n'a ni odeur ni saveur, et ne se volatilise pas quand on le chauffe à l'abri de l'air. Il résiste obstinément à la destruction, même quand on l'expose à la chaleur rouge, en donnant libre accès à l'air; dans ce cas, une petite portion seulement se transforme en acide phosphorique, qui enveloppe les parties non brûlées et les préserve de l'influence ultérieure de l'air. On ne doit pas le calciner dans des creusets de platine ou de tout autre métal, parce que le phosphore se combinerait avec ce dernier au détriment du vase.

Le phosphore de nitrogène se distingue par son indifférence extraordinaire pour d'autres corps. On peut le conserver dans l'air tant qu'on veut, sans qu'il soit altéré. Il ne se dissout ni dans l'eau, l'alcool et l'éther, ni dans l'acide nitrique étendu, ni dans les solutions aqueuses d'alcalis caustiques. On peut le chauffer au rouge dans le chlore gazeux, sans lui faire subir aucun changement. Mêlé avec du soufre et chauffé dans un vase distillatoire, il reste dans la cornue, et le soufre distille seul. Les corps qui réagissent sur lui, mais seulement à une température élevée, sont les suivants : le *gaz hydrogène*; chauffé au rouge dans un courant de ce gaz, il donne un peu d'ammoniaque, tandis qu'il distille du phosphore, changement qui s'effectue très-lentement. Le *gaz sulfide hydrique* entre en combinaison avec lui, et il peut être sublimé sous cette forme. Le produit sublimé est une masse cristalline jaune pâle, dont la composition n'a pas été déterminée. Il est inodore et insoluble dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque. Quelquefois il s'enflamme spontanément dans l'air, en répandant une odeur d'acide sulfureux, et laissant de l'acide phosphorique. Mis en contact avec des vapeurs d'acide nitrique, il s'enflamme sur-le-champ. L'acide nitrique liquide l'oxyde et le dissout. Quand on le fait bouillir avec une solution de potasse caustique, il se dissout avec dégagement d'ammoniaque. L'*hydrate potassique* et l'*hydrate barytique* secs décomposent le phosphore de nitrogène, quand on le chauffe à l'état de mélange avec ces corps, dont le second donne ordinairement lieu à un dégagement de lumière; le phosphore s'oxyde alors aux dépens de l'eau contenue dans les hydrates, et se transforme en acide phosphorique, tandis que l'hydrogène de l'eau se combine avec le nitrogène du phosphore pour produire de l'ammoniaque, qui, en se dégageant, se fait reconnaître à son odeur. Fondu avec du carbonate potassique,

il se décompose également, s'il se trouve en même temps en contact avec l'air, aux dépens duquel le phosphore est converti en acide phosphorique, tandis qu'il se dégage du gaz acide carbonique et du gaz nitrogène. Mêlé et fondu avec du *nitrate potassique*, il brûle avec une violente détonation. L'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés l'oxydent, mais difficilement, quand on le fait bouillir avec eux.

D'après l'analyse de *Rose*, 100 parties de phosphure de nitrogène sont composées de 52,56 parties de phosphore et 47,44 parties de nitrogène, ce qui correspond à 1 atome de phosphore et 2 atomes de nitrogène; son équivalent est exprimé par  $\text{PN}^2$ .

*Rose* a en outre découvert une modification isomérique de ce corps, que l'on obtient en calcinant dans un vase ouvert le chlorure phosphorique ammoniacal. Une petite quantité de phosphore de nitrogène est alors détruite; ce qui en reste, après qu'on a enlevé l'acide phosphorique par l'eau, a une couleur brune, qui passe au blanc par l'action d'une forte chaleur, mais reparait par le refroidissement. On obtient aussi une petite portion de cette combinaison brune, quand on prépare le chlorure phosphorique ammoniacal, comme on le verra plus tard.

*Phosphore et soufre.* Le phosphore et le soufre peuvent se combiner ensemble en toutes proportions; les composés qui en résultent sont plus inflammables que le phosphore seul. On les obtient en broyant du phosphore avec du soufre, procédé qui présente le danger de déterminer la déflagration du mélange; il vaut mieux faire fondre les deux corps ensemble dans l'eau chaude. Mais en opérant ainsi, on est souvent exposé à des explosions, par lesquelles le phosphore brûlant est lancé au dehors. Il vaut donc mieux commencer par faire fondre le phosphore seul, puis y ajouter le soufre par petites portions; ce dernier se dissout alors dans le phosphore. Cependant, le procédé le plus sûr consiste à faire fondre les deux corps sous l'huile de naphte; car on évite ainsi tout danger d'explosion, si le phosphore employé est bien sec. Tous deux deviennent, par leur combinaison, plus fusibles qu'ils ne l'étaient auparavant. Un mélange d'une partie de phosphore et de neuf parties de soufre entre en fusion à  $+25$  degrés; un second mélange d'une partie de phosphore et dix-huit de soufre fond à  $+15$  degrés; un troisième de deux parties de phosphore et une de soufre, à  $+10$  degrés; un quatrième, enfin, d'une

partie de phosphore et d'une quantité égale de soufre, à  $+5$  degrés. *Boettger* recommande d'opérer la fusion en dissolvant le persulfure de potassium (foie de soufre) dans de l'alcool à 0,80, en ajoutant le phosphore à cette dissolution, en fermant le flacon et l'abandonnant à lui-même pendant quelques jours. Il se produit alors une réaction qui est limitée par la tendance du potassium à retenir le soufre. On obtient du sulfure de phosphore incolore, mêlé avec un sel potassique qui vient d'être formé et qui ne se dissout pas dans l'alcool. On décante la liqueur alcoolique, et on enlève le sel en lavant le mélange avec un peu d'eau, qui a été préalablement purgée d'air par l'ébullition, puis refroidie dans un flacon rempli et bien fermé. Le sulfure de phosphore qui reste est liquide, incolore et transparent comme l'eau. On peut l'obtenir pareillement en dissolvant le sulfure de potassium dans l'eau; le sel reste dans la dissolution, mais la formation du sulfure de phosphore s'opère plus lentement. Ce composé peut, d'après *Boettger*, être conservé sous l'éther pendant une année entière; ce qui s'oxyde pendant ce temps reste en combinaison avec l'éther.

Si on laisse le sulfure de phosphore en repos, après l'avoir humecté d'eau, il s'en dégage, surtout à la lumière, du gaz sulfure hydrique, et l'eau acquiert une saveur aigrelette, due à de l'acide phosphoreux. Cet effet continue jusqu'à ce que l'un des deux principes constituants du mélange soit consommé tout entier, et qu'il ne reste plus que du soufre ou du phosphore seul. Cependant, si c'est ce dernier qui l'emporte, la lumière ne le rougit point. Quand on fait bouillir le sulfure de phosphore dans de l'eau, le même dégagement de gaz a lieu, mais il est accompagné quelquefois d'une explosion qui brise le vase. *Lévol* a essayé de montrer que la liquidité du sulfure de phosphore provenait de la présence d'une certaine quantité de sulfure d'hydrogène au maximum, qui est également liquide, et se forme pendant l'oxydation du phosphore aux dépens de l'eau. Il fut conduit à cette conjecture par la propriété qu'a le sulfure de phosphore de se figer sur-le-champ, quand il est soumis à des influences par lesquelles ce sulfure d'hydrogène est décomposé; mais comme ce dernier contient beaucoup de soufre et peu d'hydrogène, les proportions des parties constituantes du sulfure de phosphore qui reste changent aussi considérablement.

On n'a pas encore essayé de combiner le phosphore avec le

soufre dans des proportions atomiques correspondantes aux combinaisons du phosphore avec l'oxygène, bien que cet essai paraisse devoir être très-fécond en résultats intéressants. A la vérité, j'ai constaté que le phosphore donne des sulfides qui peuvent se combiner avec les sulfobases et produire des sels incolores, mais je n'ai pas poussé mes expériences au delà de ce résultat général. Cependant *Serullas* a produit dernièrement un sulfide de phosphore en faisant agir le gaz sulfide hydrique sur le chlorure phosphoreux liquide, dont je traiterai plus loin. Dans cette expérience, l'hydrogène s'est emparé du chlore pour produire de l'acide chlorhydrique, qui s'est dégagé à l'état de gaz; et le soufre s'est porté sur le phosphore pour former le sulfide de phosphore dont il s'agit. Ce sulfide est une masse amorphe, d'un jaune citron clair, et composée d'un double atome de phosphore et de trois atomes de soufre, c'est-à-dire, sur 100 parties, de 39,4 phosphore et 60,6 soufre. Il a pour symbole  $PS^3$  ou  $P''$ .

D'après *Dupré*, on obtient un sulfure de phosphore  $= PS$ , en faisant fondre le soufre avec le phosphore sous l'huile de naphte, dans les proportions de 2 atomes de phosphore et de 1 atome de soufre. Ce sulfure est liquide, d'un jaune clair et demi-translucide; il s'attache aux doigts, fume à l'air et luit dans l'obscurité, quoique moins fortement que le phosphore. Sa densité est  $= 1,8$ . Il ne se fige qu'à  $-19^\circ$ , mais seulement après avoir été longtemps exposé à cette température, et ne se fond alors qu'entre  $+5$  et  $+6$ . Il est très-inflammable, se conserve parfaitement bien sous l'huile de naphte, mais non sous l'huile de térébenthine, qui en est altérée. Lorsque, suivant le même chimiste, on fait fondre sous l'huile de naphte 1 partie en poids de soufre avec  $1\frac{1}{2}$  partie de phosphore, et qu'on laisse lentement refroidir le mélange, une portion de la combinaison obtenue se présente sous forme de cristaux d'un jaune clair, dont la densité est  $= 2,02$ . Quand on emploie une plus grande proportion de soufre, le tout se prend, par le refroidissement, en une masse irrégulière. Les cristaux fuient à l'air et luisent dans l'obscurité, mais plus faiblement que la combinaison liquide. Exposés à l'action de la chaleur, ils ne fondent que vers  $+80^\circ$ ; ils deviennent alors mous, demi-liquides, et ne passent à l'état de liquidité parfaite qu'au-dessus de  $+100^\circ$ , température à laquelle ils ne s'enflamment pas. On peut les conserver sous l'eau sans qu'ils la décomposent. D'après les expé-

riences de *Dupré*, ces cristaux sont composés de 2 atomes de phosphore et de 6 atomes de soufre; leur formule est  $PS^6$ . Tout ce qui précède fait voir que les combinaisons du phosphore avec le soufre exigent un examen plus approfondi.

Indépendamment des combinaisons qu'il forme avec les corps simples, le phosphore peut se dissoudre dans l'éther, dans l'huile de naphte, dans la graisse et les huiles grasses et volatiles. Toutes ces dissolutions sont lumineuses dans l'obscurité, lorsqu'on permet à l'air d'y avoir accès. Le phosphore, en se dissolvant lentement dans plusieurs de ces liquides, ne s'y trouve pas à l'état de simple dissolution; car la liqueur devient acide, même à l'abri du contact de l'air. De nouvelles combinaisons sont alors produites, dans lesquelles le phosphore entre comme un des éléments, ainsi que j'aurai l'occasion de le dire dans la Chimie organique.

Dans ces derniers temps, le phosphore a trouvé une application très-étendue dans l'industrie. Il sert à préparer les briquets si connus, dont l'usage n'est pas toujours sans danger, et qui seront décrits avec détail dans le dernier volume, à l'article *Briquets*.

Le phosphore est employé en médecine comme médicament interne. On s'en sert, dans les pharmacies, pour préparer l'acide phosphorique pur.

## VI. CHLORE.

Le chlore est un des corps simples les plus remarquables, tant en raison du rôle qu'il joue dans la nature, que par rapport à l'usage qu'on en fait dans les recherches scientifiques, dans les arts et l'industrie. Il est du nombre des corps qui, à la température et sous la pression ordinaire de l'air, affectent la forme de gaz.

Le chlore a été découvert en 1774 par *Scheele*, qui, à cette époque, examina le manganèse (le suroxyde manganique qu'on rencontre dans la nature), minéral auquel on faisait alors peu attention et qui était sans usage, tandis qu'il est aujourd'hui, à cause de son emploi dans la préparation du chlore, l'objet d'une exploitation lucrative. En partant de l'idée alors généralement reçue du phlogistique, *Scheele* donna au chlore le nom d'*acide marin déphlogistiqué*, et, par des expériences très-simples, qui, malgré la perfection relativement si grande à laquelle est arrivée l'expérimentation chimique, doivent encore aujourd'hui être regardées comme

des chefs-d'œuvre, il parvint à déterminer avec beaucoup d'exactitude les propriétés principales et caractéristiques du nouveau corps, ainsi que les circonstances sur lesquelles reposent les moyens de le séparer de ses combinaisons.

Le chlore ne se rencontre pas à l'état libre dans la nature, mais il y est très-répandu sous forme de combinaison. En effet, il entre dans la composition du sel de cuisine, qui est formé de  $60 \frac{1}{3}$  pour cent de chlore et  $30 \frac{2}{3}$  de sodium, métal alcalin. Tout le monde sait que l'eau de la mer est une dissolution de sel de cuisine, lequel, pour cette raison, est appelé *sel marin*; mais ce sel existe aussi à l'état solide dans beaucoup d'endroits; il est alors l'objet d'une exploitation particulière. Les eaux de plusieurs lacs et de plusieurs sources salines en contiennent assez pour être employées à la préparation du sel de cuisine. Le chlore se rencontre encore dans beaucoup d'autres combinaisons, qui cependant sont peu de chose relativement à la masse du sel commun.

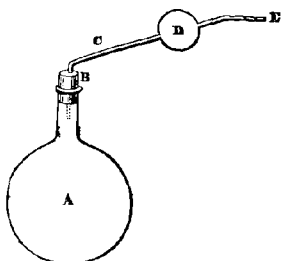
Pour séparer le chlore du sodium avec lequel il se trouve combiné dans le sel marin, on opère de la manière suivante. On réduit en poudre fine du manganèse de bonne qualité, ou bien, s'il ne s'agit pas de produire un dégagement rapide de chlore, on emploie ce minéral sous forme de morceaux gros comme un grain de poivre; on l'introduit dans un matras de verre, et on y verse de l'acide chlorhydrique qui ne doit pas être trop faible, par exemple, de l'acide chlorhydrique du commerce, qui peut servir sans avoir été préalablement purifié. Cet acide, qui sera décrit plus loin, et qu'on prépare à l'aide du sel marin et de l'acide sulfurique, raison pour laquelle il fut autrefois appelé acide marin, est la dissolution aqueuse d'un gaz acide, composé de chlore et d'hydrogène (d'où lui est venu son nom scientifique d'acide chlorhydrique). Lorsque cette dissolution d'acide chlorhydrique est mise en contact avec le suroxyde manganique (manganèse), son hydrogène s'oxyde aux dépens de l'oxygène du suroxyde, de manière à donner naissance à de l'eau, tandis que le manganèse entre, à la place de l'hydrogène, en combinaison avec le chlore. Cette nouvelle combinaison, qui est formée de 1 atome de manganèse et de 4 atomes de chlore, se dissout dans l'eau en lui communiquant une couleur brun foncé, qui finit par devenir noire ou d'un noir verdâtre. Elle ne possède, dans cet état, que peu de stabilité; et dès que l'eau en a dissous une certaine quan-

tité, le chlore commence à s'en dégager sous forme de gaz, avec une légère effervescence ; de telle manière que la moitié du chlore combiné avec le manganèse s'en sépare, tandis que l'autre moitié reste unie au métal à l'état de combinaison plus intime. Le chlore se dégage ainsi pendant longtemps, sans qu'on ait besoin d'élever la température ; dès que le dégagement commence à diminuer, on chauffe doucement le matras jusqu'à ce que la liqueur arrive enfin au point d'ébullition, moment où le dégagement du gaz est terminé. Si le manganèse employé est du suroxyde manganique pur, on obtient la moitié du chlore contenu dans l'acide à l'état de chlore gazeux, et l'autre moitié reste en combinaison avec le manganèse, sous forme de chlorure manganoux, qui colore en rose la liqueur devenue transparente. Mais ordinairement le manganèse dont on se sert n'est pas parfaitement pur ; il contient de l'oxyde ferrique et plusieurs autres corps oxydés, qui neutralisent l'acide chlorhydrique, sans que celui-ci dégage du chlore ; le résidu liquide a alors une couleur jaune rougeâtre provenant de l'oxyde ferrique.

Lorsqu'il s'agit d'obtenir le chlore en grand, pour les usages de l'industrie, il est beaucoup plus avantageux de préparer l'acide chlorhydrique et de le transformer en même temps en chlore. A cet effet, on fait un mélange de 3 parties de sel marin avec 2 parties de manganèse en poudre fine, et on y verse 5 parties d'acide sulfurique, préalablement étendu de 4 parties d'eau. Le dégagement du gaz a bientôt besoin du secours de la chaleur. L'explication de cette opération est très-simple : l'acide sulfurique produit, avec le sel marin, de l'acide chlorhydrique, et ce dernier réagit sur le suroxyde manganique, comme il vient d'être dit.

La préparation du chlore s'exécute de la manière suivante : Lorsqu'on opère en petit, c'est-à-dire, dans les laboratoires de chimie, on se sert de vases de verre ; un matras ordinaire à col assez étroit, pour que son orifice puisse être fermé avec un bouchon de liège, rend à cet effet les meilleurs services. On y introduit le manganèse, et on verse dessus l'acide hydrochlorique, de manière que le matras en soit rempli environ à moitié ou au plus aux deux tiers. Le gaz est conduit par un tube de verre passant à travers un trou pratiqué dans le bouchon, ainsi qu'on le voit dans la figure 11 ci-contre. A est le matras de verre ; B, le bou-

Fig. 11.



chon de liège; C, le tube de dégagement. Ce dernier est recourbé près du bouchon, de manière à former un angle à peu près droit; il est légèrement incliné vers le bouchon, quand le matras se trouve placé debout. A environ  $1 \frac{1}{2}$  pouce du bouchon, le tube de dégagement est soufflé en boule; cette boule D est destinée à recevoir le liquide, qui, pendant le dégagement continu du gaz, est ordinairement projeté sous forme de gouttelettes, et entraîné par le gaz jusque dans le tube. Pour que ce liquide retombe plus facilement dans le matras, le tube est, dans l'intérieur du matras, au sortir du bouchon, coupé obliquement: les gouttes qui se forment dans le tube coulent jusqu'à la pointe extrême de ce dernier, et s'y réunissent en une seule goutte, assez pesante pour retomber dans le matras. Si le tube est coupé droit, la goutte de liquide ferme l'ouverture, et est poussée en avant par le gaz; mais dans ce cas elle arrive dans la boule D, qui la retient. L'inclinaison donnée au tube C a pour but de faciliter le retour du liquide dans le matras, dès qu'il s'en est accumulé une assez grande quantité dans le tube conducteur, pour ne plus trouver place dans la moitié inférieure de la boule. A l'extrémité E du tube on adapte, à l'aide d'un tube de caoutchouc long d'un pouce, un tube de verre chargé de chlorure calcique (voyez pl. I, fig. 13, *bb*), qui absorbe la vapeur d'eau entraînée par le chlore; le gaz est conduit de là par un tube de dégagement, adapté au précédent également, à l'aide d'un tube de caoutchouc, et dont la forme et la position varient, suivant l'usage qu'on veut faire du chlore. Comme ce gaz corrode le liège, il convient d'enduire de caoutchouc fondu les surfaces inférieures et latérales du bouchon, avant de s'en servir; le bouchon est alors peu attaqué par le chlore.

Pour préparer une plus grande quantité de ce gaz, on se sert d'une grande cornue tubulée, munie d'un petit récipient également tubulé, qui est destiné à recevoir l'eau, et dont la tubulure porte un tube de dégagement (voyez pl. I, fig. 14). A travers le bouchon de la tubulure de la cornue passe un tube à entonnoir, par lequel l'acide peut être versé peu à peu, de sorte que le dégagement du gaz n'est pas trop violent au commencement; ce tube



sert en même temps de tube de sûreté. A défaut d'une cornue tubulée, on peut employer une cornue ordinaire; mais alors il faut verser tout l'acide à la fois, et avoir soin, au commencement de l'opération, de modérer le dégagement du gaz, pour éviter que la masse ne monte dans le récipient. On peut aussi parer à ce dernier inconvénient par l'addition d'une quantité d'huile de térébenthine suffisante pour former une couche mince à la surface de la liqueur. Les bulles de gaz viennent alors crever auprès de cette couche, et le passage de la masse dans le récipient est ainsi empêché. Mais comme le chlore entraîne un peu de vapeur d'huile de térébenthine, l'emploi de celle-ci ne convient plus dès qu'on veut se servir du gaz chlore pour des recherches chimiques.

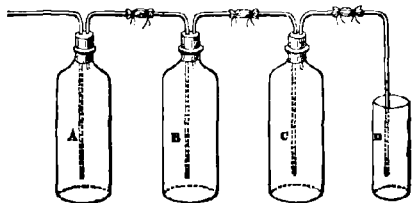
Pour les besoins des arts, on prépare le chlore dans des appareils de plomb, munis de tubes de dégagement du même métal, et disposés de manière que la masse puisse être remuée pendant l'opération.

Le manganèse non dissous qui reste après que la préparation du chlore est terminée, ne doit pas être jeté, car la plupart du temps il est préférable à celui avec lequel on a commencé l'opération. En effet, ce dernier est ordinairement un mélange de suroxyde manganique avec d'autres oxydes, surtout avec de l'oxyde ferrique et un oxyde inférieur de manganèse; et ces oxydes se dissolvent déjà au commencement, tandis que le suroxyde n'est attaqué qu'en dernier lieu. Le résidu solide n'est jeté que dans le cas où il se compose principalement de substances minérales étrangères.

On ne peut pas recueillir le chlore sous forme de gaz sans éprouver une grande perte, attendu qu'il est absorbé tant par l'eau que par le mercure. La liqueur qui convient le mieux, pour remplir les flacons et les éprouvettes, est une dissolution saturée de sel ordinaire, parce qu'elle absorbe beaucoup moins de la plupart des gaz que ne fait l'eau pure. On prescrit aussi de faire plonger le tube jusqu'au fond d'un long verre cylindrique, dont l'orifice soit peu large ou incomplètement fermé par un bouchon à travers lequel passe ce tube. Comme le chlore gazeux est beaucoup plus lourd que l'air atmosphérique, il se rassemble dans la partie la plus basse; et, à mesure que le vaisseau s'en remplit, l'air atmosphérique est chassé par le haut, de manière qu'il finit par n'y avoir plus que du chlore dans le flacon. Il faut alors, quand on voit le gaz s'élever dans le vase de verre, avoir soin d'abaisser celui-ci,

afin de retirer peu à peu le tube; car si on le retirait tout d'un coup vers la fin, l'air atmosphérique pénétrerait pour remplir le vide. Quand on a besoin d'un plus grand nombre de vases de verre remplis de chlore, on fait passer ce gaz de l'un à l'autre, comme

Fig. 12.



on le voit dans la figure 12 ci-contre. A, B et C sont des flacons munis de cols usés à l'émeri, et auxquels s'adaptent des bouchons également à l'émeri. On les ferme d'abord avec des bouchons de liège pourvus

chacun de deux trous destinés à donner passage aux tubes de verre, dont l'un, celui qui conduit le gaz, doit plonger jusqu'au fond du flacon, tandis que l'autre ne dépasse qu'un peu le bouchon. C'est par ce dernier que sort le chlore, de manière que les flacons sont traversés par un courant continu de gaz. Les tubes sont, en outre, recourbés au-dessus du bouchon, et communiquent les uns aux autres par des tubes de caoutchouc, comme on le voit dans la figure 12. Le nombre des flacons et leur volume dépendent de la quantité de chlore dont on a besoin. Le tube qui conduit le gaz dans le flacon A est lié par le moyen d'un tube de caoutchouc au tube chargé de chlorure calcique, qui donne issue au gaz fourni par l'appareil de dégagement. Pour chasser entièrement l'air contenu dans les flacons, il est nécessaire qu'on y fasse passer beaucoup de chlore; et comme le gaz qui sort du dernier flacon, mêlé avec de l'air atmosphérique, serait très-nuisible à la respiration s'il se répandait dans l'espace où l'on opère, et qu'on pourrait d'ailleurs en tirer parti pour plusieurs usages, on dispose volontiers l'appareil de manière à pouvoir utiliser tout le gaz qui se produit. Si, par exemple, on introduit dans le vase D, dans lequel le tube doit plonger jusqu'au fond, une quantité suffisante d'un mélange intime de carbonate potassique sec et de chaux caustique sèche nouvellement éteinte, le gaz en sera parfaitement absorbé, et l'on obtiendra du chlorate potassique, sel dont il sera question plus loin, et qui est employé dans beaucoup d'expériences.

Plus on fait passer de chlore à travers les flacons, plus on est sûr d'en chasser tout l'air; celui qui se trouve placé le plus près

de l'appareil de dégagement en est purgé le premier. On enlève les flacons pendant que le gaz continue d'y arriver, afin qu'il remplisse l'espace préalablement occupé par le tube, qui, pour cette même raison, ne doit pas être retiré trop vite. Dès que le tube est enlevé, on ferme le flacon avec son bouchon de verre. On commence par le dernier flacon et on finit par le premier, ou par celui qui est placé le plus près de l'appareil de dégagement. Cependant, de quelque manière qu'on s'y prenne, il n'est pas possible d'éviter qu'il ne se mêle au chlore une petite quantité d'air, avant qu'on bouche le flacon. Le gaz qui se dégage dans ce cas exerce une action très-nuisible sur les organes de respiration de l'opérateur. Le meilleur moyen d'y remédier consiste à lier devant le nez et la bouche un morceau de linge plié en plusieurs doubles, trempé dans l'alcool et légèrement exprimé. Le chlore est absorbé par là, tandis que l'air passe à travers le linge. Si l'on néglige de prendre cette précaution, on doit s'attendre à éprouver, pendant quelques heures au moins, des sensations analogues à celles que donne un rhume de cerveau, et à sentir dans la trachée-artère une irritation, accompagnée de toux. Il peut même en résulter des inconvénients plus graves.

Quand on veut avoir le chlore gazeux sec et pur, on le recueille sur un liquide, par exemple, sur une dissolution de sel commun, dans une cloche de verre garnie à sa partie supérieure d'un robinet susceptible d'être ouvert. Le vaisseau qu'on veut remplir de gaz doit également être pourvu d'un robinet semblable, qui se visse sur la machine pneumatique, et permet ainsi de pomper l'air contenu dans le vase. On lute ensuite avec soin, entre le vaisseau où l'on a fait le vide et la cloche pleine de gaz, un tube de verre rempli de chlorure calcique, grossièrement pulvérisé. Les deux robinets étant ouverts, le vase vide aspire le gaz de la cloche à travers le tube; le chlorure contenu dans ce dernier s'empare de toute l'humidité dont le gaz pouvait être chargé, et l'on obtient ce dernier parfaitement sec. On conçoit d'ailleurs que le robinet du flacon ne doit pas être ouvert tout à fait, mais seulement en partie, afin que le gaz ne traverse pas trop rapidement le chlorure calcique. Il faut aussi avoir soin, quand on a concassé ce dernier, de le tamiser, pour enlever la poudre fine, que le courant du gaz entraînerait aisément dans le vaisseau vide. Enfin, le tube chargé de chlorure doit être rempli de chlore gazeux avant

qu'on l'adapte au vase vide d'air; on atteint facilement ce but en chassant l'air qu'il contient par le chlore de la cloche,

Si l'on essaye de recueillir le gaz sur le mercure, on remarque qu'il est absorbé plus promptement encore par ce métal que par l'eau, et forme à sa surface une poussière d'un gris foncé, mélange de chlorure mercurieux et de mercure métallique.

La couleur du chlore est d'un jaune foncé. Plus il contient d'air, et plus sa teinte pâlit. Certaines personnes lui trouvent une nuance verdâtre : c'est à cause de cela qu'*Humphry Davy* lui a donné le nom de chlore, dérivé du mot grec  $\chiλωρός$ , qui veut dire jaune verdâtre. Il a une odeur particulière, suffocante, qui produit un sentiment de sécheresse dans le nez, et de l'irritation dans la trachée-artère, avec oppression de poitrine; ces symptômes durent plus ou moins longtemps, suivant que l'air qu'on a respiré était plus ou moins chargé de chlore gazeux. Il leur arrive fréquemment de dégénérer en un coryza accompagné de maux de tête et d'une fièvre légère. Le chlore gazeux respiré pur est absolument mortel. Sa densité est de 2,47, d'après la pesée de *Gay-Lussac* et *Thénard*, et de 2,4403, quand on la calcule d'après le poids atomique du chlore. Son pouvoir de réfracter la lumière est  $= 2,623$ . Il entretient la combustion d'un très-grand nombre de corps, et la plupart y prennent feu à la température ordinaire de l'atmosphère, particularité qui le distingue tant de l'oxygène que du soufre. Lorsqu'on fait tomber des couches minces d'antimoine ou de bismuth en poudre fine dans un flacon rempli de chlore gazeux, ces poudres s'enflamment dans le gaz, et gagnent le fond sous forme d'une pluie de feu. Si l'on introduit des feuilles roulées de faux or battu (laiton battu en feuilles minces) dans le gaz, elles deviennent à l'instant même incandescentes. Si, d'après *Boettger*, l'on attache un peu de faux or roulé à l'extrémité d'un fil mince de laiton, d'argentan (laiton contenant du nickel), de cuivre ou de fer, et qu'on place cette extrémité dans du chlore gazeux, l'or battu s'enflamme le premier, puis le fil métallique, qui brûle avec beaucoup d'éclat. Les chlorures qui se forment dans ce cas sont fondus par la chaleur, et tombent sous forme de globules au fond du vase, où ils éclatent, en lançant une infinité d'étincelles. Un fil de fer brûle dans le chlore comme dans le gaz oxygène; mais une partie de la combinaison produite se volatilise, et remplit le vase d'une fumée rouge de chlo-

rure. L'expérience ne réussit pas également bien avec tous les métaux ; la plupart d'entre eux ne s'enflamment pas dans le chlore. Les combinaisons ainsi produites sont appelées chlorures ou chlorides, et appartiennent à la classe des corps que nous nommons sels. Une bougie brûle dans le chlore gazeux avec une flamme fuligineuse.

Lorsqu'on réduit le chlore gazeux au quart ou au cinquième de son volume, il se condense, d'après les expériences de *Faraday*, et produit une liqueur d'un jaune très-foncé ou d'un jaune verdâtre, qui ne se solidifie pas, même bien au-dessous du point où a lieu la congélation de l'eau. Sa densité paraît être de 1,33. Elle réfracte la lumière moins que ne le fait l'eau, et l'on peut, sous cette pression, qui correspond à quatre ou cinq atmosphères, dans un appareil convenable, la distiller à + 33 degrés. Mais si la pression vient à cesser, la liqueur se volatilise aussitôt, en produisant un froid si intense, qu'une portion du chlore condensé demeure liquide quelques instants encore après la cessation de toute pression.

L'atome du chlore est représenté par Cl, et pèse 221,326. Le chlore se combine ordinairement par atomes doubles. Cl<sub>2</sub>, exprimant l'atome double, pèse 442,652.

Le chlore se combine difficilement avec l'oxygène, et jamais d'une manière immédiate. Nous lui connaissons quatre degrés d'oxydation, un oxyde et trois acides, où l'oxygène se trouve contenu dans les proportions relatives de 1, 3, 5 et 7. Nous apprendrons plus tard à connaître ces corps. Les combinaisons du chlore avec les corps plus électro-positifs sont désignées d'après un principe analogue à celui adopté pour la nomenclature des oxydes. Celles dont la composition correspond aux sousoxydes sont appelées *souschlorures* ; celles qui sont analogues au degré immédiatement supérieur d'oxydation reçoivent le nom de *chlorures*, avec la terminaison *eux*, ajoutée au nom du corps simple. Celles correspondantes au degré d'oxydation qui vient ensuite prennent le nom de *chlorures*, avec la terminaison *ique*, jointe au nom du corps simple ; et pareillement celles qui sont analogues à un moindre degré d'acidification, ou bien à un degré supérieur, sont appelées chlorides, avec la terminaison *eux* ou *ique*, ajoutée au nom du corps simple.

Le chlore ne s'unit à l'hydrogène que dans une seule proportion.

De là résulte l'un des plus forts acides que l'on connaisse, l'acide chlorhydrique (acide hydrochlorique), dont la description détaillée sera donnée à l'article *Acides*. Si l'on mêle ensemble des volumes égaux de chlore gazeux et de gaz hydrogène à la lumière artificielle ou dans l'obscurité, ils ne se combinent pas; mais quand le mélange vient à recevoir la lumière du jour, la combinaison s'effectue peu à peu, et la couleur du gaz disparaît. Si l'on opère sur l'eau, celle-ci monte dans le vase à mesure que la combinaison s'effectue, parce que le gaz acide chlorhydrique qui se forme est soluble dans ce liquide; si les deux gaz sont purs et justement proportionnés, il ne reste aucun résidu. Lorsqu'au contraire la lumière solaire tombe directement sur le mélange, il brûle avec explosion, comme le gaz détonant. Il ne faut donc jamais faire ce mélange à la clarté du jour; et lorsqu'on veut éprouver sur lui l'effet de la lumière solaire, on commence par mêler les deux gaz dans une chambre obscure, on couvre le vase d'un étui opaque quand on le porte au jour, et l'on enlève l'étui au moyen d'un mécanisme particulier, afin de ne pas être atteint par les débris du vaisseau quand il éclate. Si le ciel est pur et le soleil élevé sur l'horizon, le mélange des deux gaz fait explosion à l'instant même où on le découvre. Ce sont, dans ce cas, les rayons violets du spectre solaire qui l'enflamment. Les rayons rouges, jaunes ou verts n'agissent pas sur lui. Aussi ne se fait-il pas d'explosion quand le gaz est renfermé dans un flacon dont le verre a une de ces couleurs. L'étincelle électrique met également le feu au mélange. Une allumette en ignition, un peu d'or faux en feuilles minces, ou quelques grains d'antimoine en poudre, produisent le même effet quand on les introduit dans le mélange. En recueillant le gaz acide chlorhydrique produit par l'explosion, on trouve son volume égal à celui du mélange gazeux avant la combinaison; il ne s'opère donc point ici de condensation.

Le gaz acide chlorhydrique a, d'après les pesées de *Biot* et d'*Arago*, une densité de 1,2474; en calculant cette densité d'après celle du chlore gazeux, trouvée à l'aide du poids atomique 2,4403, et d'après celle du gaz hydrogène, on obtient 1,2545. D'après la densité du chlore gazeux, déterminée par l'expérience et = 2,47, le gaz acide chlorhydrique pèserait 1,2784. Il paraît donc que la densité du chlore gazeux, établie par le calcul, est plus exacte que le nombre fourni par l'expérience.

*Chloride nitreux.* Le chlore et le nitrogène se combinent ensemble lorsque tous deux sont à l'état naissant, et ils produisent un corps doué de propriétés fort remarquables, dont *Dulong* a fait la découverte en 1812. Nous appelons ce corps *chloride nitreux*. On l'obtient en remplissant une cloche de verre d'une dissolution incomplètement saturée de sel ammoniac (chlorure ammonique) ou de tout autre sel ammonique dans l'eau, en la renversant ensuite dans une cuve pleine du même liquide, et en y faisant passer du chlore gazeux. Le gaz se trouve absorbé peu à peu, la liqueur prend une couleur jaunâtre, et l'on voit se former à sa surface des gouttes semblables à de l'huile, qui ne tardent pas à se précipiter au fond, où elles forment, en se réunissant, un liquide oléagineux, de couleur jaune orangé, qui est le chloride nitreux. A la température ordinaire de l'air, la formation de ce corps n'a lieu qu'avec lenteur; mais depuis  $+28$  degrés jusqu'à  $+30$ , elle s'opère avec une grande célérité. Voici ce qui se passe dans l'opération : l'ammoniaque du sel est composée de nitrogène et d'hydrogène; une partie du chlore se combine avec l'hydrogène et produit de l'acide chlorhydrique, qui reste dans la liqueur; le nitrogène, de son côté, se combine, à l'état naissant, avec une autre portion de chlore; mais le composé qui en résulte est peu soluble dans l'eau, et après que le liquide en a dissous autant qu'il pouvait en prendre, le reste se rassemble en gouttelettes, qui finissent par se réunir elles-mêmes ensemble. Dès que l'acide est devenu prédominant jusqu'à un certain point dans la liqueur, toute action cesse de la part du chlore.

Le chloride nitreux est un liquide oléagineux, de couleur jaune foncé, qui se vaporise très-promptement quand on le met en contact avec l'air; il répand alors une odeur particulière analogue à celle du chlore, et irrite vivement les yeux. Sa densité est de 1,653. Il ne se solidifie pas, même à des degrés de froid considérables. On peut, dans des vases clos, le distiller à  $+71$  degrés, sans qu'il subisse aucune altération. A  $+93$  degrés, il entre dans une violente ébullition, qui ressemble presque à une effervescence. Entre  $+96$  et  $100$  degrés, il fait explosion, produit une détonation extrêmement violente, et brise les vases qui le renferment, lors même qu'ils sont ouverts. Cette explosion est accompagnée de feu, et le liquide est converti en un mélange de chlore gazeux et de gaz nitrogène, dans lequel la proportion du

premier est à celle du second : : 3 : 1, en volume. La cause de la violence avec laquelle cette décomposition s'opère, et du feu qui l'accompagne, est une énigme, dont j'ai déjà parlé en exposant mes idées sur la décharge électrique, considérée comme cause de la lumière produite pendant la combinaison chimique.

On s'est efforcé de constater la présence de l'hydrogène dans le chlorure nitreux et les combinaisons correspondantes du nitrogène avec le brome et l'iode : en admettant la présence de l'hydrogène, le phénomène de lumière qui accompagne la décomposition du chlorure proviendrait de la combinaison de l'hydrogène, d'une part, avec le chlore, pour former de l'acide chlorhydrique, de l'autre, avec une partie du nitrogène, pour former de l'ammoniac, qui, à son tour, s'unirait au chlore, en donnant naissance à du sel ammoniac. Mais les traces d'acide chlorhydrique ou de chlorure ammoniac qu'on a trouvées ont toujours été si incertaines, que cette explication du dégagement de lumière ne saurait être admise. En outre, plusieurs faits analogues viennent se joindre à celui-ci. En effet, quelques combinaisons du chlore avec l'oxygène sont également décomposées, avec explosion et dégagement de lumière, en chlore gazeux et en oxygène; la même chose arrive à plusieurs combinaisons des métaux avec le nitrogène, de sorte qu'il ne vaut pas la peine de chercher une cause particulière pour expliquer le phénomène de feu qui a lieu au moment de l'explosion du chlorure nitreux.

Le chlorure nitreux,  $\equiv \text{NCl}_3$ , est composé de 1 équivalent de nitrogène et de 3 équivalents de chlore, ou, en 100 parties, de 11,76 parties de nitrogène et de 88,24 parties de chlore. Son poids atomique est  $\equiv 1504,99$ . Plusieurs chimistes le désignent sous le nom de chlorure de nitrogène ou d'azote; mais le nom de chlorure nitreux est plus scientifique, car en échangeant les équivalents de chlore qu'il contient, contre un nombre égal d'atomes d'oxygène, on obtient l'acide nitreux. En admettant qu'il entre de l'hydrogène dans la composition du chlorure nitreux, on aurait  $\text{NH}^2 + 3\text{Cl}$  pour la formule du chlorure nitreux contenant 2 équivalents d'hydrogène. Cette combinaison  $\text{NH}^2$  représente un corps appelé *amide*, qui n'a pu être isolé jusqu'à présent, mais qui se rencontre souvent uni à des corps simples aussi bien qu'à des corps composés. Dans cette hypothèse, le chlorure nitreux recevrait le nom de *surchlorure d'amide*.



La facilité avec laquelle le chlorure nitreux fait explosion rend fort dangereuses toutes les expériences qu'on entreprend sur ce composé; on ne doit donc se livrer qu'avec les précautions les plus sévères, telles que celles d'entourer les appareils d'un grillage en fil de fer, de se couvrir le visage d'un masque de verre, etc. L'étude de ce corps attirera un mal d'yeux grave à celui qui le découvrit, *Dulong*, qui eut en outre les doigts mutilés; et *Davy*, qui se livra ensuite au même genre de recherches, fut blessé à l'œil par une explosion inopinée. La manière la plus simple et la moins dangereuse de démontrer la force explosive de cette substance consiste à en laisser tomber une goutte sur un morceau de papier gris, qu'on approche ensuite rapidement d'une bougie allumée; l'explosion se fait avec un bruit plus fort que celui d'un coup de pistolet. Si l'on veut, au contraire, rendre sensibles les effets violents qui peuvent résulter de là, on n'a qu'à mettre dans une tasse à café propre un peu de chlorure nitreux couvert d'une légère couche d'eau, placer la tasse à terre sur une planche libre, et toucher ensuite le chlorure, soit avec un fer chaud, soit avec une baguette trempée dans l'huile d'olive: l'eau se trouve aussitôt lancée de tous côtés, et la portion de la tasse sur laquelle reposait le chlorure, enfoncée profondément dans le bois.

Le chlorure nitreux, mêlé avec de l'eau pure dans un flacon bouché, se dissout peu à peu dans le liquide. L'eau est décomposée; son oxygène forme de l'acide nitreux avec le nitrogène, et son hydrogène, de l'acide chlorhydrique avec le chlore. Si l'on ajoute un métal au liquide, ce corps s'empare du chlore, et le nitrogène est mis en liberté.

Quand on arrose du chlorure nitreux avec de l'acide chlorhydrique concentré (chlorure hydrique), l'affinité de cet acide pour l'ammoniaque fait qu'il s'opère une décomposition réciproque et de l'acide et du chlorure nitreux: le nitrogène se combine avec l'hydrogène d'une portion de l'acide, pour donner naissance à de l'ammoniaque, et il se dégage du chlore gazeux, dont un tiers provient du chlorure, et deux tiers de l'acide chlorhydrique. Si l'on arrose du chlorure nitreux avec de l'ammoniaque liquide étendue d'eau (nitruure d'hydrogène), le chlorure nitreux est également décomposé; son chlore s'unit avec l'hydrogène de l'ammoniaque et produit de l'acide chlorhydrique, qui se combine lui-même avec l'ammoniaque en excès, d'où résulte du sel ammo-

niac. Un équivalent d'ammoniaque est décomposé : il abandonne 1 équivalent de son nitrogène, tandis que 1 équivalent de nitrogène se dégage du chlorure. Dans le premier cas, il se dégage 3 équivalents de chlore, et il se forme 1 équivalent de chlorure ammonique (sel ammoniac); dans le second cas, 2 équivalents de nitrogène sont mis en liberté, et 3 équivalents de chlorure ammonique sont produits. Il est évident que si l'on obtient ces corps dans les proportions qui viennent d'être indiquées, le chlorure nitreux ne peut pas contenir d'hydrogène. Le moyen le plus facile de résoudre cette question consiste à s'assurer, par un examen rigoureux, de l'exactitude de ces proportions; cet examen n'offrira pas autant de danger que l'analyse immédiate du chlorure nitreux.

Le chlorure nitreux a la propriété de faire explosion quand on le met en contact avec certains corps, tandis qu'il se combine avec d'autres sans donner lieu à ce phénomène. Il importe de connaître ceux qui sont dans le premier cas, afin de savoir quand on doit prendre des précautions avant de commencer les expériences. La cause de cette explosion au contact de certains corps pourrait bien être de nature catalytique.

Parmi les corps inorganiques, ceux avec lesquels le chlorure nitreux ne fait pas explosion sont : le sulfure carbonique, dans lequel il se dissout facilement; si l'on vient ensuite à l'allumer et le brûler, le chlorure nitreux subit une décomposition lente : les dissolutions étendues d'alcali, tant de potasse que d'ammoniaque, le soufre, le charbon, le gaz sulfure hydrique et le gaz arseniure trihydrique, d'où le soufre et l'arsenic sont séparés; des métaux, par exemple, le zinc, l'étain, le mercure, le cuivre; des sulfures métalliques, tels que celui d'antimoine et le cinabre; des acides concentrés, des sels, par exemple, le nitrate argentique, qui cependant est troublé par le chlorure nitreux, et donne du chlorure argentique.

Le chlorure nitreux *fait explosion* avec les substances inorganiques suivantes : le phosphore, avec lequel il produit la plus violente explosion; tous les composés de phosphore dans lesquels ce corps n'est point à l'état d'oxyde, par exemple, le phosphore calcique, le gaz phosphure hydrique, la dissolution de phosphore dans le sulfure carbonique, l'éther et les huiles essentielles; le sélénium, l'arsenic, le gaz oxyde nitrique, la potasse caustique concentrée, et l'ammoniaque caustique concentrée.

Les substances suivantes sont, parmi les produits organiques, celles avec lesquelles le chlorure nitreux ne fait point explosion : l'alcool, qui ne le dissout pas, mais produit, en s'unissant à lui, un corps oléagineux, insoluble dans l'alcool et non susceptible de faire explosion; l'éther, avec lequel il se comporte de la même manière, et donne lieu à un corps qui ressemble à de la cire; le camphre, avec lequel il forme une combinaison, d'où il peut être séparé par l'alcool, qui enlève le camphre; le sucre, la manne, la gomme, l'amidon, l'indigo, la gomme ammoniacale, la gomme laque, la résine, la cire, le blanc de baleine, le beurre, la graisse.

Il fait explosion avec les matières organiques suivantes : l'huile de palme, l'huile de baleine, l'huile d'olive, l'huile de lin, l'huile de succin, l'huile de térébenthine, l'ambre gris, la myrrhe, le caoutchouc. Les combinaisons des acides margarique et oléique (savons) avec les oxydes du mercure, de l'argent et du cuivre, font explosion; mais les combinaisons correspondantes avec les terres, l'oxyde d'étain et celui de cobalt, sont inexplosibles avec le chlorure nitreux. Plusieurs des liquides qui font explosion avec le chlorure nitreux perdent cette propriété, quand on les fait préalablement traverser par un courant de chlore gazeux.

*Chlorures de soufre.* Le chlore se combine facilement avec le soufre, à la température ordinaire. Nous ne connaissons pas moins de 5 combinaisons du chlore avec le soufre, dont 3 peuvent être obtenues à l'état libre, et deux n'existent qu'en combinaison avec d'autres corps.

*a. Chlorure sulfureux.* On introduit des fleurs de soufre lavées et sèches dans un long cylindre de verre, au fond duquel on dirige un courant de chlore gazeux. Le soufre absorbe le gaz, se ramollit, et finit par se résoudre en une liqueur d'un jaune foncé. Comme la masse s'échauffe, il faut la refroidir en couvrant le vase d'un mélange d'eau et de glace. On continue à faire passer du gaz tant que le soufre en absorbe. Il est difficile de saturer le soufre; on doit y faire passer le chlore pendant longtemps, de sorte qu'il s'en dégage beaucoup sans être absorbé. Il convient, pour cette raison, d'interrompre l'opération dès que l'absorption commence peu à peu à s'établir, et de distiller ensuite la combinaison. Le soufre non saturé reste alors dans la cornue.

Pour préparer ce composé, on a aussi conseillé de mêler 6 par-

ties de chlorure mercurique (sublimé), ou 2 parties de chlorure stannique avec 1 partie de soufre, et de distiller le mélange. Le chlorure sulfureux passe alors dans le récipient, tandis que le métal reste dans la cornue en combinaison avec du soufre, et mêlé avec un petit excès de ce même corps.

Le chlorure sulfureux est une liqueur d'un jaune rougeâtre, qui exhale une odeur particulière et très-fétide. Sa saveur est âcre et désagréable. Elle fume à l'air, dont l'humidité décompose les parties vaporisées. Sa densité est = 1,628; elle entre en ébullition à + 139 degrés. A l'état gazeux, la densité du chlorure sulfureux est, d'après l'expérience directe, = 4,77. Il se compose, sur 100 parties, de 47,61 parties de soufre et de 52,39 parties de chlore, ce qui correspond à 2 atomes de soufre et 2 atomes ou 1 équivalent de chlore; sa composition est représentée par la formule  $S^2Cl$ . Son poids atomique est = 844,98. A l'état gazeux, il est formé de 1 volume de vapeur de soufre et de 1 volume de chlore gazeux, condensés de 2 à 1 volume. La densité du chlorure gazeux, calculée d'après cela, est = 4,664.

Le chlorure sulfureux tombe au fond de l'eau comme une huile, et s'y décompose lentement : le chlore s'unit à l'hydrogène, pour former de l'acide chlorhydrique, avec séparation d'une moitié du soufre, tandis que l'autre moitié se combine avec l'oxygène de l'eau, pour former de l'acide hyposulfureux, lequel cependant ne tarde pas à se décomposer en acide sulfureux et en soufre, qui se dépose. Un papier de tournesol sec n'est point rougi par le chlorure sulfureux; il est, au contraire, rougi lorsqu'il est humecté d'eau, aux dépens de laquelle se forment les acides dont je viens de parler.

Lorsqu'on fait digérer le chlorure sulfureux avec du soufre dans un flacon bouché, le soufre se dissout, et la liqueur acquiert une densité de 1,7. Par ce moyen il se dissout, même à froid, une quantité bien plus considérable de soufre que la liqueur n'en contenait auparavant. Si la liqueur a été saturée de soufre à chaud, elle laisse, par le refroidissement, déposer une grande partie de ce corps en beaux cristaux. En soumettant la liqueur à la distillation, on obtient de nouveau du chlorure sulfureux non altéré, et le soufre qui était dissous reste dans la cornue. Lorsqu'on permet à la dissolution de s'évaporer à l'air libre, il s'en sépare également des cristaux de soufre. Ce composé doit donc

être considéré plutôt comme une dissolution que comme un degré inférieur de chloruration.

Le chlorure sulfureux dissout le phosphore et le sélénium. Le gaz hydrogène et le gaz sulfide hydrique ne lui font éprouver aucune altération.

*b. Chlorure sulfurique.* Le soufre se combine difficilement avec une quantité de chlore plus grande que celle nécessaire à la formation du chlorure sulfureux; on a donc été longtemps dans l'incertitude sur l'existence de chlorures supérieurs. Pour obtenir le chlorure sulfurique, on introduit le chlorure sulfureux dans une cornue tubulée, munie d'un récipient également tubulé, et on fait passer un courant de chlore sec par la tubulure de la cornue, au moyen d'un tube de verre qui plonge dans le chlorure. Le chlore qui n'est pas absorbé se dégage par un tube adapté à la tubulure du récipient. L'appareil doit être placé dans un endroit froid, où il ne reçoive que peu ou point de lumière. Le chlore n'a pas besoin d'arriver en bulles qui se succèdent rapidement, surtout quand la cornue et le récipient en sont déjà remplis; car l'absorption a principalement lieu à la surface du chlorure sulfureux. D'un autre côté, l'opération doit être continuée pendant plusieurs jours, de manière que le gaz absorbé soit sans cesse remplacé par du nouveau gaz. Pendant l'expérience, le chlorure sulfureux augmente beaucoup de volume, mais il est presque impossible de saisir le point où il est saturé; c'est pour cette raison qu'il convient de faire réagir longtemps les deux corps l'un sur l'autre. A la vérité on peut, à l'aide de la distillation, séparer le chlorure sulfurique du chlorure sulfureux qui n'est pas encore saturé; mais il faut alors avoir la précaution de tenir l'appareil continuellement plein de chlore gazeux, car le chlorure sulfurique est décomposé par la chaleur. La distillation s'opère au bain-marie, et le récipient doit être maintenu à la température de zéro, en l'entourant d'un mélange d'eau et de glace. Déjà, à une température de  $+50^{\circ}$ , le chlorure sulfurique commence à dégager du chlore avant de distiller lui-même, ce qui n'a lieu qu'à  $+64$ . En continuant alors d'y faire arriver du chlore gazeux, les vapeurs absorbent, au moment de la condensation, le chlore qu'elles avaient perdu; le contenu du récipient est donc du chlorure sulfurique, dont on peut même faire cristalliser une partie en maintenant le récipient à une température assez basse. Toute-

fois, la partie liquide a, d'après *Marchand*, la même composition que la partie solide.

Le chlorure sulfurique est plus rouge que le chlorure sulfureux; son odeur rappelle celle de ce dernier corps, et en même temps l'odeur du chlore. A  $+15^{\circ}$ , sa densité est de 1,625. A la lumière directe du soleil, il se décompose avec dégagement de chlore; exposé pendant quelque temps aux rayons du soleil, il fait éclater avec explosion le flacon dans lequel il est renfermé. A la température de  $+50^{\circ}$ , il se décompose avec dégagement de chlore. 100 parties de chlorure sulfurique sont composées de 31,2 parties de soufre et 68,8 parties de chlore, ce qui correspond à 1 atome de soufre et 1 équivalent de chlore; de là sa formule  $S\text{Cl}$ . Son poids atomique est = 643,8. *Marchand* a essayé de déterminer la densité à l'état de gaz, et l'a trouvée de 3,86. Quand 1 volume de soufre gazeux se combine avec 2 volumes de chlore, et que ces 3 volumes se condensent en 2 volumes, le gaz pèse = 3,552; cette donnée se confirme par l'expérience, autant qu'on peut l'espérer pour un corps que la chaleur décompose si facilement.

Mis en contact avec l'eau, le chlorure sulfurique se comporte comme le chlorure sulfureux, avec cette différence qu'il est réduit tout entier en acide chlorhydrique et en acide hyposulfureux; ce dernier se résout immédiatement en soufre, qui se dépose, et en acide sulfureux, qui reste en dissolution dans la liqueur.

*c. Sesquichlorure de soufre.* Quand on maintient longtemps la combinaison précédente à une température de  $+55^{\circ}$ , pendant qu'on fait passer à travers la cornue qui la renferme de l'air atmosphérique exempt d'eau, ce dernier entraîne du chlore gazeux. Vers la fin, on peut élever la température jusqu'à  $+70^{\circ}$ . Le chlorure est ensuite distillé; pendant cette opération, il se dégage encore un peu de chlore. Il est transformé en sesquichlorure, quand il ne dégage plus de chlore à une nouvelle distillation.

Le sesquichlorure de soufre est liquide, et ressemble au chlorure précédent; son odeur et sa saveur sont celles du chlorure sulfureux. Il bout à  $+73^{\circ}$ . 100 parties de sesquichlorure de soufre sont composées de 37,73 parties de soufre et 62,27 parties de chlore, ce qui correspond à 2 atomes de soufre et 3 atomes simples de chlore; de là sa formule  $S^2\text{Cl}^3$ . Mais comme le chlore n'entre dans aucune combinaison par atomes simples, on a tout lieu de croire que le sesquichlorure résulte d'une combinaison de

1 atome de chlorure sulfureux avec 2 atomes de chlorure sulfurique, et qu'il faudrait lui donner la formule  $S^2Cl + 2S^2Cl$ . Les combinaisons de ce genre ne sont pas très-rares, ainsi que nous le verrons plus loin.

*d.* Les *chlorides sulfureux et sulfurique* ne pouvant exister qu'à l'état de combinaison avec d'autres corps, ils seront décrits parmi les composés dont ils font partie.

Le chlorure sulfureux est connu depuis longtemps; l'existence du chlorure sulfurique a été constatée par *Dumas*, et c'est *H. Rose* qui, le premier, a préparé le sesquichlorure. En dernier lieu, les recherches de *Marchand* nous ont complètement éclairé sur la nature de ces composés.

*Chlorures de phosphore.* Le phosphore et le gaz phosphore d'hydrogène s'enflamment et brûlent avec une flamme pâle dans le chlore gazeux. Si la quantité du premier ne s'élève pas à plus d'un grain pour neuf pouces cubes de gaz, le produit de la combinaison est solide, et se dépose sous la forme d'un tissu cristallin; mais s'il y a plus de deux grains de phosphore, le composé est liquide. Le chlore donne lieu, en s'unissant avec le phosphore, à trois composés différents, dont je vais faire connaître le mode de préparation et les propriétés.

*a.* Le *chloride phosphorique* se prépare de deux manières :

1<sup>o</sup> On met du phosphore dans une cornue garnie d'un robinet; on pompe l'air, et on introduit peu à peu du chlore gazeux à sa place; le phosphore commence par fumer, puis il s'enflamme, si le gaz pénètre rapidement. Lorsqu'il n'absorbe plus de chlore, on trouve sublimé sur les parois de la cornue un corps blanc, qui est la combinaison dont il s'agit.

2<sup>o</sup> On introduit du chlorure phosphoreux, dont le mode de préparation sera décrit plus loin, dans un vase de verre cylindrique, jusqu'au fond duquel on fait arriver du chlore gazeux sec. Le gaz est absorbé, et le chlorure phosphoreux, de liquide qu'il était, devient solide. L'opération est terminée quand l'absorption du chlore s'arrête. Pour être certain qu'il ne reste plus rien du chlorure phosphoreux, on chauffe doucement le fond du vase; ce qui détermine ce chlorure, comme étant le plus volatil, à gagner la partie supérieure, où il rencontre le chlore. Ce procédé est celui qui convient le mieux pour obtenir la combinaison en grande quantité, et sans appareil dispendieux.

Le chlorure phosphorique est d'un blanc de neige. Préparé par le premier des procédés que je viens de décrire, il représente une cristallisation blanche et lanugineuse, tandis qu'obtenu par le second, il s'offre sous la forme d'une masse plus compacte. Il se sublime avec la plus grande facilité à une température qui n'atteint pas  $+ 100$  degrés; et, sous une légère pression dans des vaisseaux fermés, par exemple, dans un tube de verre bien bouché avec du liège, il peut entrer en fusion avant de se volatiliser. En se refroidissant, il acquiert une texture cristalline, et devient translucide. D'après *Mitscherlich*, il entre en ébullition à  $+ 148^{\circ}$ . Exposé à la flamme d'une bougie, il prend feu et brûle, en produisant de l'acide phosphorique et dégageant du chlore. La plupart des corps combustibles se combinent avec son chlore, et mettent le phosphore à nu. Il s'unit à l'eau avec une violence telle, que quand on l'y jette sous forme de poudre, ou même de morceaux d'un certain volume, il se volatilise en grande partie par l'effet de la chaleur qui résulte de la dissolution de son autre portion. Quand, au contraire, on verse une grande quantité d'eau à la fois sur ce corps réduit en poudre, il s'en empare sans se volatiliser; mais, d'après *Dulong*, il subit un changement préalable, et monte à la surface sous la forme de gouttes oléagineuses, qui tombent ensuite au fond du vase, et se dissolvent sans laisser de résidu. Il se décompose complètement, par le fait de sa dissolution dans l'eau. Le phosphore s'oxyde aux dépens de cette dernière, et produit de l'acide phosphorique; tandis que l'hydrogène, qui est séparé ainsi de l'oxygène, se trouve précisément en quantité suffisante pour convertir le chlore en acide chlorhydrique. De là suit que, sur 100 parties de phosphore, le chlorure phosphorique doit contenir 564,13 de chlore, ou être composé, sur 100 parties, de 15,06 de phosphore et 84,94 de chlore, ce qui fait 1 volume de vapeur de phosphore pour 5 volumes de chlore. Il a pour formule  $PGl^2$ . Son atome double, c'est-à-dire son équivalent, pèse 2605,545. La propriété dont il est doué, sous forme de gaz, de rougir le papier de tournesol bien sec, l'a fait considérer comme un acide particulier; mais il est vraisemblable que les acides qui produisent ce phénomène se forment aux dépens du papier lui-même, dont ils rougissent ensuite la couleur.

*b. Chlorure phosphoreux.* La manière la plus facile de l'obtenir est la suivante: Dans une petite cornue tubulée *d*, fig. 15, pl. I,



on introduit des morceaux de phosphore bien desséchés. Au col de la cornue s'adapte d'une manière hermétique, au moyen d'un bouchon de liège, le tube recourbé *e*, qui communique par un tube de caoutchouc avec le tube *c*, rempli de chlorure calcique. On met ensuite le tube au chlorure calcique en rapport avec un des appareils déjà décrits, qui servent à la préparation du chlore, et d'où l'on a eu soin de chasser tout l'air par un courant de chlore. Le col de la petite cornue *d* s'adapte hermétiquement au petit récipient *f*, qui sert à recevoir le chlorure phosphoreux produit, et qui est garni d'un tube recourbé pour faire sortir le gaz chlore en excès. Quand on voit que tout l'appareil est rempli de chlore, on chauffe doucement la cornue *d* au-dessus d'une lampe à esprit-de-vin. Par ce moyen, le phosphore brûle avec une flamme verdâtre, et se convertit en chlorure phosphoreux qui passe sous la forme d'un liquide incolore dans le récipient *f*, dont on doit abaisser la température. Lorsqu'on dirige la calcéfaction de manière qu'il arrive toujours une quantité suffisante de vapeur de phosphore en contact avec le chlore qui afflue dans la cornue, il ne se forme que du chlorure de phosphore liquide. Mais lorsqu'il y a un excès de chlore gazeux, il se produit aussi du chlorure solide, ce qu'on peut déjà reconnaître à ce que le phosphore brûle, dans ce cas, avec une flamme différente et en pétillant. Le chlorure obtenu par ce procédé contient ordinairement un peu de phosphore en excès, dont on le débarrasse en le redistillant à une douce chaleur. Si, au contraire, le chlorure phosphoreux ainsi obtenu renferme un peu de chlorure phosphorique, on le fait passer à l'état de chlorure phosphoreux, en chauffant doucement la liqueur avec du phosphore. Une autre manière d'obtenir cette combinaison consiste à faire passer du phosphore en vapeur sur du chlorure mercureux (calomelas) chauffé. A cet effet, on fait arriver du phosphore bien desséché au fond d'un tube de verre fermé par un bout; on introduit ensuite de petits morceaux de chlorure mercureux, de manière à en remplir le tube dans une étendue de six ou huit pouces; cela fait, on étire l'extrémité ouverte de ce tube à la lampe de l'émailleur, en ayant soin de la courber un peu de haut en bas, après quoi on le fait passer, à travers un bouchon de liège, dans un petit récipient destiné à recevoir le chlorure phosphoreux, et refroidi pendant l'opération. Tout étant ainsi disposé, on chauffe la partie du tube qui contient

le chlorure mercurieux autant que ce corps peut le supporter sans se sublimer, puis on chauffe aussi le phosphore de manière à ce qu'il se volatilise lentement. A mesure que ses vapeurs entrent en contact avec le chlorure mercurieux, le phosphore se combine avec le chlore, et donne naissance à un corps volatil, qui se condense dans le flacon rafraîchi. Le mercure se trouve réduit en partie, tandis que, par sa combinaison avec du phosphore, il est en partie converti en un corps d'un rouge foncé, qui reste dans le tube. Le chlorure de phosphore préparé de cette manière contient également un peu de phosphore en excès, dont on peut le débarrasser en le distillant une seconde fois, à une douce chaleur.

Le chlorure phosphoreux est un liquide incolore, très-coulant, qui répand une fumée fort épaisse à l'air. Il a une odeur particulière, très-pénétrante. Sa densité est de 1,45. Il ne rougit pas le papier de tournesol bien desséché, mais il rougit celui qui est humide. On peut y mettre le feu en l'approchant d'une bougie allumée, et il brûle avec la flamme du phosphore. Il tombe au fond de l'eau, sous la forme d'une huile, et se résout ensuite peu à peu, par la décomposition de l'eau, en acides chlorhydrique et phosphoreux; pendant que cette réaction a lieu, on voit se former, sur chaque goutte, une bulle d'air qui grossit quelquefois assez pour soulever la goutte jusqu'à la surface du liquide. Comme, dans ce cas, les principes constituants du chlorure phosphoreux forment exactement de l'acide phosphoreux et de l'acide chlorhydrique, il ne peut pas se développer de gaz, ce qui rend l'apparition de ces bulles remarquable. Elles sont produites par du gaz acide chlorhydrique, qu'emprisonne une légère couche de chlorure phosphoreux, et disparaissent, sans laisser de résidu, avant d'avoir atteint la surface du liquide, dès que leur mince enveloppe vient à crever, et que le gaz entre ainsi en contact immédiat avec l'eau.

Le chlorure phosphoreux est composé, sur 100 parties, de 22,8 parties de phosphore et 77,2 parties de chlore, ce qui correspond à 1 équivalent de phosphore et 3 équivalents de chlore; de là sa formule  $PCl_3$ . Le poids de son équivalent est = 1720,24.

Les expériences entreprises pour déterminer le poids spécifique de ce corps et du précédent à l'état gazeux, ont conduit à des données qui établissent pour les deux corps une densité presque

égale. *Mitscherlich* a trouvé que la densité du chlorure phosphoreux gazeux est  $= 4,85$ ; d'après *Dumas*, celle du chlorure phosphoreux est  $= 4,875$ . Si le chlorure phosphorique gazeux est composé de 1 volume de gaz de phosphore et de 5 volumes de chlore, le tout condensé en 3 volumes, il doit peser 4,79; et si le chlorure phosphoreux renferme 1 volume de phosphore gazeux et 3 volumes de chlore, le tout condensé en 2 volumes, il pèse 4,744. Les différences provenant de l'expérience peuvent tenir à du phosphore qui s'est oxydé, et a été pesé sous forme d'acide phosphorique.

c. On obtient le *chlorure phosphoreux* en faisant dissoudre du phosphore dans le chlorure phosphoreux jusqu'à ce qu'il refuse d'en absorber davantage. On ignore encore à combien s'élève la quantité qui peut ainsi être dissoute; de même, on n'est pas sûr s'il se produit ainsi une combinaison ou une simple dissolution du phosphore dans le chlorure précédent, ou s'il se forme un chlorure contenant du phosphore dissous. Ce chlorure ressemble au chlorure phosphoreux, sous le rapport des qualités extérieures. Quand on en imbibe du papier, celui-ci s'enflamme spontanément au bout de quelques instants. L'eau le décompose, et le convertit en acide chlorhydrique, en acide phosphoreux et en phosphore; mais celui-ci retient avec opiniâtreté les dernières portions de chlore. Le phosphore qui reste après l'opération est parfaitement incolore, et, après qu'on l'a fait fondre, il est limpide comme de l'eau.

*Sérullas* et *Rose* ont découvert des combinaisons de chlore, de soufre et de phosphore. Suivant *Sérullas*, lorsqu'après avoir introduit du chlorure phosphorique dans une petite boule de verre (par exemple, dans une boule pareille à celle qui est représentée pl. I, fig. 13), on développe dans le flacon du gaz sulfure hydrique, en y arrosant du sulfure de fer avec de l'acide sulfurique étendu, le chlorure phosphorique est décomposé; le gaz sulfure hydrique cède son hydrogène à une certaine quantité de chlore pour former de l'acide chlorhydrique qui se dégage à l'état de gaz, et le soufre devenu libre reste en combinaison avec la masse dans la boule. La décomposition est achevée, quand le gaz sulfure hydrique qui se dégage a perdu l'odeur de l'acide chlorhydrique, ou ne répand plus de fumée à l'air. On distille alors la combinaison qui reste dans la cornue. Les premières gouttes qui

passent sont légèrement troubles, mais celles qui arrivent ensuite sont incolores et limpides comme de l'eau. Le liquide ainsi obtenu fume un peu à l'air, et répand une odeur particulière, pénétrante et aromatique, tenant aussi un peu de celle du sulfide hydrique. Il est plus pesant que l'eau. Son point d'ébullition est à  $+125^{\circ}$ . Mêlé avec de l'eau, il se décompose insensiblement, et rend l'eau laiteuse par le soufre qu'il dépose. Les alcalis caustiques l'absorbent avec formation d'un chlorure, d'un phosphate et d'une sulfobase. Sur 100 parties, cette combinaison renferme 62,60 parties de chlore, 18,95 parties de soufre, et 18,45 parties de phosphore; ce qui équivaut à 1 atome de soufre, 1 atome de phosphore et 3 atomes de chlore. On peut regarder ce composé comme résultant de l'union d'un atome de chlorure de soufre  $S^2Cl$  avec un atome de chlorure de phosphore  $PCl^2$ , d'après la formule  $S^2Cl + PCl^2$ ; dans ce cas, sa composition correspond à celle du sesquichlorure de soufre précédemment décrit.

D'après *Rose*, on obtient une liqueur sirupeuse et jaune, en traitant de la même manière le chlorure de soufre par le gaz phosphure d'hydrogène, tant qu'il se développe de l'acide chlorhydrique. L'eau décompose cette combinaison, avec dépôt de soufre et dégagement de gaz sulfide hydrique sensible à l'odeur. Elle est formée de 26,91 chlore, 61,16 soufre, et 11,93 phosphore, qui correspondent à 1 atome de phosphore, 5 atomes de soufre et 2 atomes de chlore. Comme le chlore n'y est pas suffisant pour former, avec le soufre et le phosphore, une combinaison déterminée, ce chlorure paraît être composé de 4 atomes de chlorure sulfuré et de 1 atome d'une combinaison de phosphore, contenant 2 atomes de soufre et 1 équivalent de phosphore; de là la formule  $PS^2 + 4S^2Cl$ .

*Combinaisons du chlore avec l'eau. Chlore avec de l'eau de cristallisation, chlore cristallisé.* Si l'on fait passer un courant de chlore gazeux dans une petite quantité d'eau, à la température de zéro, cette eau dépose des écailles cristallines, et l'on peut même parvenir à la faire passer entièrement à l'état cristallisé. Ces cristaux ont été connus pendant longtemps, sans qu'on eût de notions précises sur leur nature. *Davy* a montré qu'ils contiennent de l'eau, et *Faraday* a très-bien fait connaître tant leurs propriétés que leur composition. Il croit avoir remarqué que leur formation s'opère plus facilement dans un endroit obscur qu'à la lu-

mière. Ils sont d'un jaune pâle, et ont une densité supérieure à 1,2. Ils s'évaporent rapidement à l'air, et, semblables en cela au camphre, se subliment d'un point à un autre dans des vaisseaux clos, au milieu d'une atmosphère de chlore gazeux, quand la température, sans s'élever le moins du monde au-dessus de celle à laquelle ils prennent naissance, devient, sur un point du vase, plus basse qu'elle ne l'est à l'endroit où ils se trouvent. Dans cette sublimation, ils produisent des aiguilles, quelquefois longues d'un demi-pouce. Leur forme paraît être un octaèdre allongé, à base rhomboidale. Ils se conservent à une température qui, lorsqu'ils se trouvent sous l'eau ou sous une pression plus forte que celle de l'air, peut aller jusqu'à + 20°; mais, au delà de cette température, ils se résolvent en chlore gazeux et en eau. *Faraday* a trouvé que, pour un volume de chlore, on obtient une quantité d'eau correspondante à vingt volumes de gaz aqueux, ou que 100 parties de ces cristaux contiennent, en poids, 27,7 à 28 de chlore, et 72,3 à 72 parties d'eau. Ils sont donc composés de 1 équivalent de chlore et de 10 atomes d'eau; de là leur formule  $\text{Cl} + 10\text{H}$ ; ils offrent le rare exemple d'une combinaison chimique formée d'un corps simple non oxydé avec l'eau.

Quelques expériences faites sur ce corps par *Faraday* ont conduit à la découverte de la condensabilité des gaz par la pression qu'eux-mêmes exercent. On ferma à la lampe un tube de verre à l'une de ses extrémités, et on le courba à angle obtus dans son milieu, puis on y introduisit des cristaux de chlore, et l'on ferma également l'autre extrémité. Alors on plongea dans de l'eau à + 15 degrés l'extrémité du tube contenant les cristaux; aucun changement ne se fit remarquer. On enfonça ensuite le tube dans de l'eau dont la température était entre + 32 et + 33 degrés; aussitôt le chlore se sépara de l'eau, et se précipita au fond sous la forme d'un corps jaune foncé, semblable à de l'huile. Le liquide surnageant parut être de l'eau saturée de chlore. Le tube ayant été tenu plus longtemps dans l'eau, dont on élevait davantage la température, tandis qu'on refroidissait l'extrémité libre, le chlore fut distillé, et il se rassembla dans le bout froid. Le mélange de chlore et d'eau fut agité à la température de + 33 degrés, sans que les deux corps se combinassent de nouveau l'un avec l'autre; et quand on abandonna le tout au repos, le chlore se précipita au fond; mais lorsque la température s'abassa peu à peu jus-

qu'à  $+ 21$  degrés, la combinaison se reproduisit et cristallisa.

*Eau de chlore; eau de blanchiment.* Le chlore se dissout lentement dans l'eau, qui en absorbe plus de deux fois son volume. La dissolution est d'un jaune pâle. Elle exhale à un haut degré l'odeur particulière du chlore gazeux. Pour obtenir de l'eau parfaitement saturée de chlore, il est nécessaire que le gaz soit exempt d'air atmosphérique ou de toute autre espèce de gaz. Les motifs en seront donnés lorsque je parlerai de la combinaison de l'eau avec les gaz en général. Cependant, cette combinaison du chlore avec l'eau n'est pas absolument une simple dissolution. Une partie du chlore décompose l'eau, avec l'hydrogène de laquelle il forme de l'acide chlorhydrique, tandis que l'oxygène produit, ou de l'acide chloreux avec une autre portion de chlore, ou du suroxyde hydrique avec une partie de l'eau. Il est difficile de dire au juste quel est celui des deux composés qui prend naissance. Quoi qu'il en soit, la décomposition s'arrête bientôt, et il ne se forme que des quantités très-petites de ces corps; mais leur production donne au liquide la propriété de dégager du gaz oxygène quand il vient à être frappé par les rayons du soleil; ce dégagement dure jusqu'à ce que tout le chlore soit converti en acide chlorhydrique, de manière qu'à chaque portion de la combinaison oxygénée qui se trouve décomposée par l'action de la lumière solaire, il s'en forme une quantité équivalente sous l'influence du chlore, aussi longtemps que l'eau contient encore du chlore. Si la liqueur, au lieu d'être exposée à la lumière du soleil, est mise en contact avec un corps teint d'une couleur végétale; si, par exemple, on y plonge du papier de tournesol, la couleur végétale (le tournesol) est détruite, et le corps se décolore, où, pour employer le terme consacré, il blanchit. Cet effet dépend de ce que la combinaison oxygénée qui résulte de l'action du chlore sur l'eau détruit la couleur, en cédant son oxygène aux éléments de cette même couleur, qui forment avec lui des composés incolores. Cette propriété de l'eau chargée de chlore a été découverte par *Berthollet*, qui en a fait l'application au blanchiment en grand du coton et du lin. Dans le blanchiment avec l'eau de chlore, appelée aussi, à cause de cette propriété, eau de blanchiment, l'effet décolorant continue tant que le liquide contient du chlore; mais l'acide chlorhydrique qui s'y forme en même temps peut nuire à la qualité des tissus, si l'on n'a pas soin de

les bien laver. C'est pour cette raison qu'aujourd'hui on se sert la plupart du temps d'une dissolution d'hypochlorite calcique dans l'eau. Lorsque je serai arrivé à la description de ce sel, j'entrerais dans des détails plus étendus sur le blanchiment chimique.

Le chlore uni à l'eau n'exerce pas seulement une action destructive sur les couleurs d'origine organique; il détruit aussi les émanations odorantes des animaux et des végétaux malades ou morts, de même que les miasmes qui se propagent par l'intermédiaire de l'air (*miasmes proprement dits*), et ceux qui agissent seulement par un contact immédiat (*principes contagieux*). C'est pourquoi on se sert de l'eau de chlore pour laver les toiles ou autres étoffes soupçonnées de recéler des germes de contagion ou d'infection. C'est pourquoi aussi on dégage du chlore gazeux dans les chambres des malades, pendant les maladies contagieuses surtout. Le chlore détruit alors, à l'aide de l'humidité atmosphérique, les substances nuisibles contenues dans l'air; de sorte qu'on l'emploie aujourd'hui assez généralement à cet usage dans les hôpitaux. Pour obtenir un dégagement, on se sert d'un mélange d'une partie de manganèse réduit en poudre fine et de deux parties de sel ordinaire concassé, qu'on met dans une soucoupe, et sur lequel on verse peu à peu, par cuillerées à café, un mélange d'acide sulfurique et d'eau à parties égales. Le dégagement du chlore gazeux commence à l'instant même, et dure quelque temps. On peut aussi se contenter d'humecter de temps en temps, avec un peu d'acide chlorhydrique, du manganèse pulvérisé contenu dans une soucoupe. Il va sans dire que, dans les chambres habitées par des malades, le dégagement du gaz ne doit pas être assez fort pour gêner la respiration.

La première expérience tentée pour combattre les émanations animales fétides par une fumigation de ce genre, fut faite en 1769 par *Guyton de Morveau*; il s'agissait de détruire l'insupportable odeur qui régnait dans la cathédrale de Dijon, infectée par les exhalaisons des cadavres qui, n'ayant pu être ensevelis pendant l'hiver, avaient été déposés dans les caveaux, pour en être retirés au printemps. Mais *Guyton de Morveau* employa le gaz acide chlorhydrique (gaz acide hydrochlorique), qui, bien que moins énergique, produisit cependant l'effet désiré. Cette application était presque oubliée, lorsqu'un médecin anglais, nommé *Smith*, appela de nouveau l'attention sur l'utilité dont elle peut être dans

les hôpitaux, au temps des épidémies; et maintenant l'usage du chlore gazeux, en pareil cas, peut être mis au nombre des moyens dont l'efficacité est parfaitement constatée.

## VII. BRÔME.

Le brôme a été découvert, en 1826, par *Balard*. Son nom est dérivé du grec βρωμος, fétidité, à cause de l'odeur forte et désagréable qu'il exhale. *Balard* l'a trouvé en très-petite quantité dans l'eau-mère qui reste après la cristallisation du sel marin dans les salines, à Montpellier. Il est contenu dans les eaux de la mer sous forme de bromure magnésique. Peu de temps après, on le trouva en quantité notable dans les eaux de la mer Morte et dans presque toutes les salines du continent, surtout dans celles de l'Allemagne, dont quelques-unes en fournissent beaucoup; c'est surtout à Theodorshalle, près de Kreuznach, que l'on en rencontre assez pour en faire l'extraction avec profit. 150 livres d'eaux-mères des salines de cette localité fournissent jusqu'à 66 grammes de brôme. On peut admettre que le sel marin, dans son état naturel, est le plus souvent accompagné de petites quantités de bromure sodique et de bromure magnésique. Tout récemment *Berthier* a trouvé le brôme en combinaison avec l'argent dans le minerai de *St-Onofre*, district de Plateros, dans le Mexique; ce minerai est principalement composé de chlorure argentique mêlé avec plus ou moins de bromure.

*Balard* extrait le brôme de la manière suivante : après avoir fait passer, dans l'eau-mère des salines, un courant de chlore, on verse dans la liqueur, devenue jaune, une certaine quantité d'éther, et on agite fortement le tout. En laissant ensuite reposer le mélange, l'éther se rend à la surface, coloré d'un rouge hyacinthe assez beau. Dans cette expérience, le chlore décompose le bromure magnésique et met le brôme en liberté; l'éther s'empare de ce dernier, et l'eau en est débarrassée. Pour dépouiller l'éther du brôme, on l'agite avec une solution de potasse caustique, qui se combine avec celui-ci, et rend l'éther incolore et propre à être employé de nouveau dans la même vue. On répète ces opérations sur de nouvelles quantités d'eau-mère, jusqu'à ce que la potasse soit saturée; on fait ensuite évaporer jusqu'à siccité la solution, qui contient du bromate, ainsi que du bromure potassique; on



introduit la masse saline, préalablement mêlée avec du suroxyde manganique en poudre, dans une petite cornue, et l'on y verse de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau ; on chauffe alors, en faisant plonger le col de la cornue au fond d'un petit récipient plein d'eau froide. Le brôme distille et produit des vapeurs rutilantes, qui se condensent sous l'eau, sous forme de gouttelettes pesantes d'un brun noirâtre. Dans cette opération, la potasse se combine aussi avec un peu de chlore que l'éther a extrait de l'eau-mère, conjointement avec le brôme, et qui, pendant la distillation des sels potassiques avec le suroxyde manganique et l'acide sulfurique, se dégage avec le brôme. Mais la combinaison de brôme et de chlore qui en résulte est soluble dans l'eau, sous laquelle le brôme se condense seul. On le redistille sur du chlorure calcique, pour le priver de l'eau qu'il peut retenir encore. Cependant, il est rare que cette dernière opération soit nécessaire ; car on garde communément le brôme dans des flacons remplis d'eau, pour éviter la grande perte qui, sans cette précaution, se fait par l'évaporation, chaque fois qu'on ouvre le flacon.

*Desfosses* recommande de faire digérer les eaux-mères des salines avec de la chaux éteinte (hydrate calcique) jusqu'à ce que la magnésie soit précipitée, parce que, faute de cette précaution, le liquide ne saurait être évaporé sans qu'on perde une quantité considérable de brôme, qui se dégagerait sous forme d'acide brômhydrique, en laissant de la magnésie se précipiter. On sépare le précipité par le filtre, on rapproche le liquide par l'évaporation, on le mêle avec du suroxyde manganique et un peu d'acide chlorhydrique, et on le distille, en arrêtant l'opération au moment où le liquide entre en ébullition, époque à laquelle les vapeurs rutilantes cessent, et le brôme a passé.

Pour séparer le brôme d'avec le chlore, dans le liquide qui surnage le brôme distillé durant ces opérations, on sature le liquide aqueux avec de l'hydrate barytique ; on évapore jusqu'à siccité, et on chauffe la masse saline jusqu'au rouge pour détruire le brômure barytique qui s'est formé. En traitant ensuite le sel pulvérisé par l'alcool très-concentré, celui-ci dissout le brômure barytique, et laisse le chlorure barytique sans le dissoudre. On distille alors le brômure avec du suroxyde manganique et de l'acide sulfurique.

Suivant *Sérullas*, lorsque, après avoir saturé le brôme de

chlore, on agite la liqueur avec son volume d'éther, celui-ci s'empare de la totalité du chlorure brômique. On décante l'eau, et on agite l'éther avec de petites quantités d'eau qu'on renouvelle successivement. Par ce moyen, le chlore seul se transforme petit à petit en chlorure hydrique, qui se dissout dans l'eau sans entraîner du brôme. Mais du moment où le chlore est éliminé intégralement, l'eau commence à dissoudre aussi du brômure hydrique. On reconnaît qu'on est arrivé à ce point, quand l'eau, agitée avec de l'éther, devient jaune par l'addition d'une petite quantité d'eau de chlore. On extrait alors le brôme de l'éther avec de la potasse.

Voici une autre méthode, qui est peut-être plus exacte. On sature complètement de gaz chlore la dissolution du brôme chlorifère dans l'eau. Si le brôme chlorifère était contenu dans une liqueur saline, on le distillerait avec précaution, et on le recueillerait dans un récipient contenant de l'eau; ensuite on saturerait le produit de la distillation avec du gaz chlore, et l'on y ajouterait assez de potasse caustique pour décolorer la liqueur. Par ce moyen il se forme du chlorure, du chlorate et du brômure potassiques. On décompose la dissolution avec du nitrate argentique, qui précipite du chlorure et du brômure argentiques. On lave le précipité, et on le fait digérer dans un flacon bouché avec de l'eau de baryte. Après cette opération, la liqueur contient du brômure barytique sans que le chlorure argentique ait été décomposé. En évaporant l'eau de baryte qu'on a dû employer en excès, on obtient du brômure barytique cristallisé, qu'on peut laver avec un peu d'alcool de 0,84, afin de lui enlever les moindres vestiges de chlorure barytique; alors il suffit de calciner les cristaux pour les convertir en bromure barytique, qu'on décompose par l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse.

Le brôme est liquide à la température ordinaire de l'air. Sa densité est de 2,966, et sa chaleur spécifique, d'après *Delarive* et *Marcet*, de 0,135. Vue en masse, sa couleur est d'un rouge brun foncé, presque noir; en couches minces, elle est d'un rouge d'hyacinthe. Son odeur est très-forte, et ressemble beaucoup à celle du chlore. Sa saveur est forte et âcre. Il se solidifie à la température de  $-22$  à  $-25$  degrés, devient dur, cassant et facile à pulvériser. Sa cassure est cristalline et feuilletée, sa couleur d'un gris de plomb foncé, et son éclat presque métallique. Même à  $-12$  degrés, il reste longtemps solide. Il entre en ébullition à  $+47$  de-

grés. Le gaz qui en résulte est rouge, comme celui de l'acide nitreux; sa densité est de 5,3933. Le brôme s'évapore facilement; une seule goutte jetée dans un grand ballon suffit pour le remplir à l'instant même de vapeurs rutilantes. Sa tension n'a point encore été déterminée. Il n'est point conducteur de l'électricité; mais sa dissolution aqueuse la conduit bien. L'électricité de la pile décompose l'eau de cette dissolution, sans former ni acide bromique, ni acide bromhydrique. Le gaz brôme éteint la flamme d'une bougie, à laquelle il communique une couleur verdâtre avant de l'éteindre.

Le brôme ne se dissout qu'en faible quantité dans l'eau, et la chaleur n'augmente pas sensiblement sa solubilité. Le liquide qui en résulte est d'une couleur orange et se couvre de vapeurs rutilantes. L'alcool dissout un peu plus de brôme que l'eau, et l'éther en dissout encore davantage. Sa dissolution est d'un rouge d'hyacinthe; elle se décolore peu à peu, et contient alors de l'acide bromhydrique.

Le brôme blanchit et décolore les substances colorées végétales, tout comme le chlore. Il attaque les matières organiques en général, le bois, le liège, les résines, les huiles volatiles. Dans ces circonstances, l'eau est décomposée, l'oxygène se porte sur la substance organique, et l'hydrogène forme avec le brôme de l'acide bromhydrique. Le brôme se combine avec l'amidon, qu'il colore en jaune. Il corrode la peau, qui jaunit, de manière à ne plus perdre cette teinte qu'au renouvellement de l'épiderme. Pris à l'intérieur, il produit des effets délétères.

Le poids atomique du brôme est de 489,153. Le brôme a pour symbole Br. Il entre de préférence pour deux atomes en combinaison avec d'autres corps. Br pèse 978,306.

Le brôme se combine avec l'oxygène. On ne lui connaît encore qu'un seul degré d'oxydation, l'acide bromique. Ce n'est qu'à l'état naissant des éléments que cette combinaison s'opère. J'en traiterai plus amplement à l'article *Oxacides*.

Le brôme et l'hydrogène à l'état naissant se combinent également, et produisent l'acide bromhydrique, acide gazeux très-fort, dont je donnerai la description en traitant des hydracides.

*Bromide nitreux.* Le brôme ne se combine pas directement avec le nitrogène, et ne peut être obtenu non plus d'une manière analogue à celle qui sert à produire le chlorure nitreux, à l'aide

du brôme et de l'ammoniaque. Mais il prend naissance, d'après *Millon*, quand on verse une solution de bromure potassique sur du chlorure nitreux, et qu'on expose le mélange à une douce chaleur. Le chlore se combine alors avec le potassium, et le brôme passe de ce dernier au nitrogène. Le potassium et le nitrogène sont donc échangés l'un contre l'autre, échange qui est désigné par le nom de *double décomposition*.

Le bromide nitreux est un liquide oléagineux, pesant, d'une couleur brun noirâtre et d'une odeur fétide. Il irrite fortement les yeux, il est très-volatil, et s'évapore rapidement, quand il n'est pas couvert de la liqueur dans laquelle il s'est formé. Sa composition est exprimée par  $\text{NBr}_3$ . Comme le chlorure nitreux, il offre le danger de faire facilement explosion, et est décomposé comme lui par les acides chlorhydrique et bromhydrique, et par l'ammoniaque.

*Bromure sulfurique.* Le brôme et le soufre se combinent ensemble, lorsqu'on met le premier en contact avec le second, pulvérisé. Le bromure ainsi obtenu est un liquide oléagineux, d'une couleur brun foncé, fumant à l'air. Son odeur rappelle celle du chlorure sulfurique. L'eau froide n'agit que fort peu sur lui; mais, à  $+ 10$  degrés, la réaction est assez forte pour causer une petite explosion; il en résulte de l'acide sulfurique, du sulfure hydrique et de l'acide hydrobromique. Lorsqu'on distille environ un tiers du bromure sulfurique, le produit de la distillation est, d'après *H. Rose*, une combinaison de 22 parties de soufre et 78 parties de brôme, ce qui correspond assez à la composition du sesquichlorure de soufre, et donne la formule  $\text{S}^2\text{Br} + 2\text{SBr}$ . Mais le liquide qui passe plus tard est un mélange de sesquibromure avec le bromure sulfurique, dont la proportion augmente à mesure que la distillation se prolonge, tandis que le résidu se transforme dans la cornue en une masse visqueuse, qui cependant contient encore du brôme.

*Bromures de phosphore.* Le brôme se combine avec le phosphore en dégageant de la chaleur et de la lumière. On a produit deux combinaisons de ce genre :

1° Le bromide phosphorique, qui se forme lorsque le brôme est en excès. Il est solide, jaune, fusible, et donne, par la fusion, un liquide rouge, qui, en se solidifiant, cristallise en rhomboédres. Chauffé plus fortement, il bout, et se sublime en aiguilles con-

fuses. Il répand des fumées à l'air. Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. La dissolution contient de l'acide phosphorique et de l'acide brômhydrique. Il est composé de cinq volumes de brôme et d'un volume de phosphore =  $PBr^5$ .

2° Le *brômide phosphoreux* s'obtient en distillant le précédent avec 0,3 de son poids de phosphore. C'est un liquide jaunâtre, qui ne se solidifie point, même à  $-15$  degrés; il est très-volatil, et fume à l'air. L'eau le décompose, avec dégagement de chaleur; il en résulte de l'acide phosphoreux et de l'acide brômhydrique. Il est donc composé de trois volumes de brôme et d'un volume de phosphore =  $PBr^3$ . Il peut dissoudre une nouvelle quantité de phosphore sans perdre sa liquidité.

*Chlorure brômique.* Le brôme se combine facilement avec le chlore, qu'il condense de son état gazeux. Le chlorure brômique est un liquide jaune rougeâtre, moins foncé que le brôme, d'une odeur vive et pénétrante, qui provoque le larmolement, et d'une saveur extrêmement désagréable. Il est très-volatil. La couleur de ses vapeurs est jaune foncé, comme celle de l'oxyde chlorique, et non rutilante. Il se dissout facilement dans l'eau; la dissolution est d'un jaune foncé; elle a l'odeur et la saveur du chlorure brômique, et décolore subitement le papier de tournesol. Le chlorure brômique se combine avec les bases, en produisant un brômate, un brômure et un chlorure de cette même base.

*Brôme et eau.* A l'instar du chlore, le brôme entre en combinaison avec l'eau et donne un corps cristallisable. Suivant *Loewig*, la combinaison se produit lorsqu'on expose du brôme avec peu d'eau à une température de  $0^\circ$ . Les cristaux sont des octaèdres réguliers. Ils ont une belle couleur rouge. Chauffés au delà de  $+15^\circ$ , ils se résolvent en eau et en brôme; au-dessous de ce terme, ils n'éprouvent pas d'altération. *Loewig* les a trouvés composés de 28 parties de brôme sur 72 parties d'eau.

Le brôme a la plus grande analogie avec le chlore, de manière que la plus grande partie de ce qu'on sait de ce dernier peut lui être appliquée également. Ses affinités sont cependant bien plus faibles que celles du chlore, qui le déplace de presque toutes ses combinaisons. Mais, d'un autre côté, le brôme est beaucoup plus fort que l'iode, dont nous allons parler.

Le brôme a trouvé une application dans la photographie, ainsi que je le dirai plus amplement en parlant de l'iodure argentine,

à l'article *Sels*. Ses combinaisons avec les métaux sont, même employées en très-petites doses dans des médicaments, très-énergiques.

### VIII. L'IODE.

L'iode a été découvert, en 1811, par *Courtois*, fabricant de soude à Paris, qui l'a trouvé dans les eaux-mères de la soude obtenue par la combustion de plusieurs fucus, et connue dans le commerce sous le nom de soude de varec. Ses propriétés chimiques ont été étudiées d'abord par *Humphry Davy*, et ensuite d'une manière bien plus complète par *Gay-Lussac*.

Pendant longtemps on n'avait rencontré l'iode que dans le règne organique. Il fait partie constituante de diverses plantes marines, notamment de plusieurs espèces de fucus et d'ulves, comme aussi de l'éponge (*spongia officin.*), dans laquelle il est contenu, du moins en partie, à l'état d'iodure sodique, et dont la cendre ne l'offre que combiné avec le sodium (1). Il était naturel de penser que les plantes tiraient cette substance de l'eau de la mer; aussi l'a-t-on trouvée, après quelques recherches infructueuses, tant dans cette eau que dans le sel ordinaire, mais presque partout seulement en très-petite quantité. On l'a également rencontrée, dans le règne minéral, combinée avec l'argent, à Albaradon, près de Zacatecas, au Mexique.

On obtient l'iode de la manière suivante. Après avoir enlevé les parties solubles de la soude de varec par le lavage, on évapore la liqueur jusqu'au point qu'elle puisse cristalliser; et, par une série d'évaporations et cristallisations successives, on en retire d'abord des sels étrangers, puis du carbonate sodique. Il reste une eau-mère qui ne donne plus de cristaux. Cette eau contient de l'iodure sodique, mêlé avec du chlorure sodique (sel commun), du sulfure sodique, du carbonate sodique, du sulfate calcique et du sulfate potassique. On verse dedans un excès d'acide sulfurique concentré, et on fait chauffer le mélange dans un appareil distillatoire, jusqu'à l'ébullition; il se dégage de l'acide chlorhydrique, du sulfide hydrique et de l'acide iodhydrique. Toutefois, ce

(1) La cendre de ces plantes contient beaucoup moins d'iode sur les bords de la mer Baltique, dont les eaux sont moins salées, ce qui a fait douter qu'il y existât. Cependant j'ai eu occasion de me convaincre de son existence en examinant les cendres des fucus des plages de Blekinge.

1 atome de chlorure sulfureux avec 2 atomes de chlorure sulfurique, et qu'il faudrait lui donner la formule  $S^2Cl + 2S^2Cl$ . Les combinaisons de ce genre ne sont pas très-rares, ainsi que nous le verrons plus loin.

*d. Les chlorides sulfureux et sulfurique* ne pouvant exister qu'à l'état de combinaison avec d'autres corps, ils seront décrits parmi les composés dont ils font partie.

Le chlorure sulfureux est connu depuis longtemps; l'existence du chlorure sulfurique a été constatée par *Dumas*, et c'est *H. Rose* qui, le premier, a préparé le sesquichlorure. En dernier lieu, les recherches de *Marchand* nous ont complètement éclairé sur la nature de ces composés.

*Chlorures de phosphore.* Le phosphore et le gaz phosphure d'hydrogène s'enflamment et brûlent avec une flamme pâle dans le chlore gazeux. Si la quantité du premier ne s'élève pas à plus d'un grain pour neuf pouces cubes de gaz, le produit de la combinaison est solide, et se dépose sous la forme d'un tissu cristallin; mais s'il y a plus de deux grains de phosphore, le composé est liquide. Le chlore donne lieu, en s'unissant avec le phosphore, à trois composés différents, dont je vais faire connaître le mode de préparation et les propriétés.

*a. Le chlorure phosphorique* se prépare de deux manières :

1° On met du phosphore dans une cornue garnie d'un robinet; on pompe l'air, et on introduit peu à peu du chlore gazeux à sa place; le phosphore commence par fumer, puis il s'enflamme, si le gaz pénètre rapidement. Lorsqu'il n'absorbe plus de chlore, on trouve sublimé sur les parois de la cornue un corps blanc, qui est la combinaison dont il s'agit.

2° On introduit du chlorure phosphoreux, dont le mode de préparation sera décrit plus loin, dans un vase de verre cylindrique, jusqu'au fond duquel on fait arriver du chlore gazeux sec. Le gaz est absorbé, et le chlorure phosphoreux, de liquide qu'il était, devient solide. L'opération est terminée quand l'absorption du chlore s'arrête. Pour être certain qu'il ne reste plus rien du chlorure phosphoreux, on chauffe doucement le fond du vase; ce qui détermine ce chlorure, comme étant le plus volatil, à gagner la partie supérieure, où il rencontre le chlore. Ce procédé est celui qui convient le mieux pour obtenir la combinaison en grande quantité, et sans appareil dispendieux.

Le chlorure phosphorique est d'un blanc de neige. Préparé par le premier des procédés que je viens de décrire, il représente une cristallisation blanche et lanugineuse, tandis qu'obtenu par le second, il s'offre sous la forme d'une masse plus compacte. Il se sublime avec la plus grande facilité à une température qui n'atteint pas  $+ 100$  degrés; et, sous une légère pression dans des vaisseaux fermés, par exemple, dans un tube de verre bien bouché avec du liége, il peut entrer en fusion avant de se volatiliser. En se refroidissant, il acquiert une texture cristalline, et devient translucide. D'après *Mitscherlich*, il entre en ébullition à  $+ 148^{\circ}$ . Exposé à la flamme d'une bougie, il prend feu et brûle, en produisant de l'acide phosphorique et dégageant du chlore. La plupart des corps combustibles se combinent avec son chlore, et mettent le phosphore à nu. Il s'unit à l'eau avec une violence telle, que quand on l'y jette sous forme de poudre, ou même de morceaux d'un certain volume, il se volatilise en grande partie par l'effet de la chaleur qui résulte de la dissolution de son autre portion. Quand, au contraire, on verse une grande quantité d'eau à la fois sur ce corps réduit en poudre, il s'en empare sans se volatiliser; mais, d'après *Dulong*, il subit un changement préalable, et monte à la surface sous la forme de gouttes oléagineuses, qui tombent ensuite au fond du vase, et se dissolvent sans laisser de résidu. Il se décompose complètement, par le fait de sa dissolution dans l'eau. Le phosphore s'oxyde aux dépens de cette dernière, et produit de l'acide phosphorique; tandis que l'hydrogène, qui est séparé ainsi de l'oxygène, se trouve précisément en quantité suffisante pour convertir le chlore en acide chlorhydrique. De là suit que, sur 100 parties de phosphore, le chlorure phosphorique doit contenir 564,13 de chlore, ou être composé, sur 100 parties, de 15,06 de phosphore et 84,94 de chlore, ce qui fait 1 volume de vapeur de phosphore pour 5 volumes de chlore. Il a pour formule  $\text{PCl}_5$ . Son atome double, c'est-à-dire son équivalent, pèse 2605,545. La propriété dont il est doué, sous forme de gaz, de rougir le papier de tournesol bien sec, l'a fait considérer comme un acide particulier; mais il est vraisemblable que les acides qui produisent ce phénomène se forment aux dépens du papier lui-même, dont ils rougissent ensuite la couleur.

*b. Chlorure phosphoreux.* La manière la plus facile de l'obtenir est la suivante: Dans une petite cornue tubulée *d*, fig. 15, pl. I,



on introduit des morceaux de phosphore bien desséchés. Au col de la cornue s'adapte d'une manière hermétique, au moyen d'un bouchon de liège, le tube recourbé *e*, qui communique par un tube de caoutchouc avec le tube *c*, rempli de chlorure calcique. On met ensuite le tube au chlorure calcique en rapport avec un des appareils déjà décrits, qui servent à la préparation du chlore, et d'où l'on a eu soin de chasser tout l'air par un courant de chlore. Le col de la petite cornue *d* s'adapte hermétiquement au petit récipient *f*, qui sert à recevoir le chlorure phosphoreux produit, et qui est garni d'un tube recourbé pour faire sortir le gaz chlore en excès. Quand on voit que tout l'appareil est rempli de chlore, on chauffe doucement la cornue *d* au-dessus d'une lampe à esprit-de-vin. Par ce moyen, le phosphore brûle avec une flamme verdâtre, et se convertit en chlorure phosphoreux qui passe sous la forme d'un liquide incolore dans le récipient *f*, dont on doit abaisser la température. Lorsqu'on dirige la caléfaction de manière qu'il arrive toujours une quantité suffisante de vapeur de phosphore en contact avec le chlore qui afflue dans la cornue, il ne se forme que du chlorure de phosphore liquide. Mais lorsqu'il y a un excès de chlore gazeux, il se produit aussi du chlorure solide, ce qu'on peut déjà reconnaître à ce que le phosphore brûle, dans ce cas, avec une flamme différente et en pétillant. Le chlorure obtenu par ce procédé contient ordinairement un peu de phosphore en excès, dont on le débarrasse en le redistillant à une douce chaleur. Si, au contraire, le chlorure phosphoreux ainsi obtenu renferme un peu de chlorure phosphorique, on le fait passer à l'état de chlorure phosphoreux, en chauffant doucement la liqueur avec du phosphore. Une autre manière d'obtenir cette combinaison consiste à faire passer du phosphore en vapeur sur du chlorure mercureux (calomelas) chauffé. A cet effet, on fait arriver du phosphore bien desséché au fond d'un tube de verre fermé par un bout; on introduit ensuite de petits morceaux de chlorure mercureux, de manière à en remplir le tube dans une étendue de six ou huit pouces; cela fait, on étire l'extrémité ouverte de ce tube à la lampe de l'émailleur, en ayant soin de la courber un peu de haut en bas, après quoi on le fait passer, à travers un bouchon de liège, dans un petit récipient destiné à recevoir le chlorure phosphoreux, et refroidi pendant l'opération. Tout étant ainsi disposé, on chauffe la partie du tube qui contient

le chlorure mercureux autant que ce corps peut le supporter sans se sublimer, puis on chauffe aussi le phosphore de manière à ce qu'il se volatilise lentement. A mesure que ses vapeurs entrent en contact avec le chlorure mercureux, le phosphore se combine avec le chlore, et donne naissance à un corps volatil, qui se condense dans le flacon rafraîchi. Le mercure se trouve réduit en partie, tandis que, par sa combinaison avec du phosphore, il est en partie converti en un corps d'un rouge foncé, qui reste dans le tube. Le chlorure de phosphore préparé de cette manière contient également un peu de phosphore en excès, dont on peut le débarrasser en le distillant une seconde fois, à une douce chaleur.

Le chlorure phosphoreux est un liquide incolore, très-coulant, qui répand une fumée fort épaisse à l'air. Il a une odeur particulière, très-pénétrante. Sa densité est de 1,45. Il ne rougit pas le papier de tournesol bien desséché, mais il rougit celui qui est humide. On peut y mettre le feu en l'approchant d'une bougie allumée, et il brûle avec la flamme du phosphore. Il tombe au fond de l'eau, sous la forme d'une huile, et se résout ensuite peu à peu, par la décomposition de l'eau, en acides chlorhydrique et phosphoreux; pendant que cette réaction a lieu, on voit se former, sur chaque goutte, une bulle d'air qui grossit quelquefois assez pour soulever la goutte jusqu'à la surface du liquide. Comme, dans ce cas, les principes constituants du chlorure phosphoreux forment exactement de l'acide phosphoreux et de l'acide chlorhydrique, il ne peut pas se développer de gaz, ce qui rend l'apparition de ces bulles remarquable. Elles sont produites par du gaz acide chlorhydrique, qu'emprisonne une légère couche de chlorure phosphoreux, et disparaissent, sans laisser de résidu, avant d'avoir atteint la surface du liquide, dès que leur mince enveloppe vient à crever, et que le gaz entre ainsi en contact immédiat avec l'eau.

Le chlorure phosphoreux est composé, sur 100 parties, de 22,8 parties de phosphore et 77,2 parties de chlore, ce qui correspond à 1 équivalent de phosphore et 3 équivalents de chlore; de là sa formule  $\text{PCl}_3$ . Le poids de son équivalent est = 1720,24.

Les expériences entreprises pour déterminer le poids spécifique de ce corps et du précédent à l'état gazeux, ont conduit à des données qui établissent pour les deux corps une densité presque

égale. *Mitscherlich* a trouvé que la densité du chlorure phosphoreux gazeiforme est = 4,85; d'après *Dumas*, celle du chlorure phosphoreux est = 4,875. Si le chlorure phosphorique gazeux est composé de 1 volume de gaz de phosphore et de 5 volumes de chlore, le tout condensé en 3 volumes, il doit peser 4,79; et si le chlorure phosphoreux renferme 1 volume de phosphore gazeux et 3 volumes de chlore, le tout condensé en 2 volumes, il pèse 4,744. Les différences provenant de l'expérience peuvent tenir à du phosphore qui s'est oxydé, et a été pesé sous forme d'acide phosphorique.

c. On obtient le *chlorure phosphoreux* en faisant dissoudre du phosphore dans le chlorure phosphoreux jusqu'à ce qu'il refuse d'en absorber davantage. On ignore encore à combien s'élève la quantité qui peut ainsi être dissoute; de même, on n'est pas sûr s'il se produit ainsi une combinaison ou une simple dissolution du phosphore dans le chlorure précédent, ou s'il se forme un chlorure contenant du phosphore dissous. Ce chlorure ressemble au chlorure phosphoreux, sous le rapport des qualités extérieures. Quand on en imbibe du papier, celui-ci s'enflamme spontanément au bout de quelques instants. L'eau le décompose, et le convertit en acide chlorhydrique, en acide phosphoreux et en phosphore; mais celui-ci retient avec opiniâtreté les dernières portions de chlore. Le phosphore qui reste après l'opération est parfaitement incolore, et, après qu'on l'a fait fondre, il est limpide comme de l'eau.

*Sérullas* et *Rose* ont découvert des combinaisons de chlore, de soufre et de phosphore. Suivant *Sérullas*, lorsqu'après avoir introduit du chlorure phosphorique dans une petite boule de verre (par exemple, dans une boule pareille à celle qui est représentée pl. I, fig. 13), on développe dans le flacon du gaz sulfure hydrique, en y arrosant du sulfure de fer avec de l'acide sulfurique étendu, le chlorure phosphorique est décomposé; le gaz sulfure hydrique cède son hydrogène à une certaine quantité de chlore pour former de l'acide chlorhydrique qui se dégage à l'état de gaz, et le soufre devenu libre reste en combinaison avec la masse dans la boule. La décomposition est achevée, quand le gaz sulfure hydrique qui se dégage a perdu l'odeur de l'acide chlorhydrique, ou ne répand plus de fumée à l'air. On distille alors la combinaison qui reste dans la cornue. Les premières gouttes qui

passent sont légèrement troubles, mais celles qui arrivent ensuite sont incolores et limpides comme de l'eau. Le liquide ainsi obtenu fume un peu à l'air, et répand une odeur particulière, pénétrante et aromatique, tenant aussi un peu de celle du sulfide hydrique. Il est plus pesant que l'eau. Son point d'ébullition est à  $+125^{\circ}$ . Mêlé avec de l'eau, il se décompose insensiblement, et rend l'eau laiteuse par le soufre qu'il dépose. Les alcalis caustiques l'absorbent avec formation d'un chlorure, d'un phosphate et d'une sulfobase. Sur 100 parties, cette combinaison renferme 62,60 parties de chlore, 18,95 parties de soufre, et 18,45 parties de phosphore; ce qui équivaut à 1 atome de soufre, 1 atome de phosphore et 3 atomes de chlore. On peut regarder ce composé comme résultant de l'union d'un atome de chlorure de soufre  $S^2Cl$  avec un atome de chlorure de phosphore  $PCl^2$ , d'après la formule  $S^2Cl + PCl^2$ ; dans ce cas, sa composition correspond à celle du sesquichlorure de soufre précédemment décrit.

D'après *Rose*, on obtient une liqueur sirupeuse et jaune, en traitant de la même manière le chlorure de soufre par le gaz phosphure d'hydrogène, tant qu'il se développe de l'acide chlorhydrique. L'eau décompose cette combinaison, avec dépôt de soufre et dégagement de gaz sulfide hydrique sensible à l'odeur. Elle est formée de 26,91 chlore, 61,16 soufre, et 11,93 phosphore, qui correspondent à 1 atome de phosphore, 5 atomes de soufre et 2 atomes de chlore. Comme le chlore n'y est pas suffisant pour former, avec le soufre et le phosphore, une combinaison déterminée, ce chlorure paraît être composé de 4 atomes de chlorure sulfuré et de 1 atome d'une combinaison de phosphore, contenant 2 atomes de soufre et 1 équivalent de phosphore; de là la formule  $PS^2 + 4S^2Cl$ .

*Combinaisons du chlore avec l'eau. Chlore avec de l'eau de cristallisation, chlore cristallisé.* Si l'on fait passer un courant de chlore gazeux dans une petite quantité d'eau, à la température de zéro, cette eau dépose des écailles cristallines, et l'on peut même parvenir à la faire passer entièrement à l'état cristallisé. Ces cristaux ont été connus pendant longtemps, sans qu'on eût de notions précises sur leur nature. *Davy* a montré qu'ils contiennent de l'eau, et *Faraday* a très-bien fait connaître tant leurs propriétés que leur composition. Il croit avoir remarqué que leur formation s'opère plus facilement dans un endroit obscur qu'à la lu-

mière. Ils sont d'un jaune pâle, et ont une densité supérieure à 1,2. Ils s'évaporent rapidement à l'air, et, semblables en cela au camphre, se subliment d'un point à un autre dans des vaisseaux clos, au milieu d'une atmosphère de chlore gazeux, quand la température, sans s'élever le moins du monde au-dessus de celle à laquelle ils prennent naissance, devient, sur un point du vase, plus basse qu'elle ne l'est à l'endroit où ils se trouvent. Dans cette sublimation, ils produisent des aiguilles, quelquefois longues d'un demi-pouce. Leur forme paraît être un octaèdre allongé, à base rhomboïdale. Ils se conservent à une température qui, lorsqu'ils se trouvent sous l'eau ou sous une pression plus forte que celle de l'air, peut aller jusqu'à  $+ 20^{\circ}$ ; mais, au delà de cette température, ils se résolvent en chlore gazeux et en eau. *Faraday* a trouvé que, pour un volume de chlore, on obtient une quantité d'eau correspondante à vingt volumes de gaz aqueux, ou que 100 parties de ces cristaux contiennent, en poids, 27,7 à 28 de chlore, et 72,3 à 72 parties d'eau. Ils sont donc composés de 1 équivalent de chlore et de 10 atomes d'eau; de là leur formule  $\text{Cl} + 10 \text{H}$ ; ils offrent le rare exemple d'une combinaison chimique formée d'un corps simple non oxydé avec l'eau.

Quelques expériences faites sur ce corps par *Faraday* ont conduit à la découverte de la condensabilité des gaz par la pression qu'eux-mêmes exercent. On ferma à la lampe un tube de verre à l'une de ses extrémités, et on le courba à angle obtus dans son milieu, puis on y introduisit des cristaux de chlore, et l'on ferma également l'autre extrémité. Alors on plongea dans de l'eau à  $+ 15$  degrés l'extrémité du tube contenant les cristaux; aucun changement ne se fit remarquer. On enfonça ensuite le tube dans de l'eau dont la température était entre  $+ 32$  et  $+ 33$  degrés; aussitôt le chlore se sépara de l'eau, et se précipita au fond sous la forme d'un corps jaune foncé, semblable à de l'huile. Le liquide surnageant parut être de l'eau saturée de chlore. Le tube ayant été tenu plus longtemps dans l'eau, dont on élevait davantage la température, tandis qu'on refroidissait l'extrémité libre, le chlore fut distillé, et il se rassembla dans le bout froid. Le mélange de chlore et d'eau fut agité à la température de  $+ 33$  degrés, sans que les deux corps se combinassent de nouveau l'un avec l'autre; et quand on abandonna le tout au repos, le chlore se précipita au fond; mais lorsque la température s'abaisa peu à peu jus-

qu'à  $+ 21$  degrés, la combinaison se reproduisit et cristallisa.

*Eau de chlore; eau de blanchiment.* Le chlore se dissout lentement dans l'eau, qui en absorbe plus de deux fois son volume. La dissolution est d'un jaune pâle. Elle exhale à un haut degré l'odeur particulière du chlore gazeux. Pour obtenir de l'eau parfaitement saturée de chlore, il est nécessaire que le gaz soit exempt d'air atmosphérique ou de toute autre espèce de gaz. Les motifs en seront donnés lorsque je parlerai de la combinaison de l'eau avec les gaz en général. Cependant, cette combinaison du chlore avec l'eau n'est pas absolument une simple dissolution. Une partie du chlore décompose l'eau, avec l'hydrogène de laquelle il forme de l'acide chlorhydrique, tandis que l'oxygène produit, ou de l'acide chloreux avec une autre portion de chlore, ou du suroxyde hydrique avec une partie de l'eau. Il est difficile de dire au juste quel est celui des deux composés qui prend naissance. Quoi qu'il en soit, la décomposition s'arrête bientôt, et il ne se forme que des quantités très-petites de ces corps; mais leur production donne au liquide la propriété de dégager du gaz oxygène quand il vient à être frappé par les rayons du soleil; ce dégagement dure jusqu'à ce que tout le chlore soit converti en acide chlorhydrique, de manière qu'à chaque portion de la combinaison oxygénée qui se trouve décomposée par l'action de la lumière solaire, il s'en forme une quantité équivalente sous l'influence du chlore, aussi longtemps que l'eau contient encore du chlore. Si la liqueur, au lieu d'être exposée à la lumière du soleil, est mise en contact avec un corps teint d'une couleur végétale; si, par exemple, on y plonge du papier de tournesol, la couleur végétale (le tournesol) est détruite, et le corps se décolore, ou, pour employer le terme consacré, il blanchit. Cet effet dépend de ce que la combinaison oxygénée qui résulte de l'action du chlore sur l'eau détruit la couleur, en cédant son oxygène aux éléments de cette même couleur, qui forment avec lui des composés incolores. Cette propriété de l'eau chargée de chlore a été découverte par *Berthollet*, qui en a fait l'application au blanchiment en grand du coton et du lin. Dans le blanchiment avec l'eau de chlore, appelée aussi, à cause de cette propriété, eau de blanchiment, l'effet décolorant continue tant que le liquide contient du chlore; mais l'acide chlorhydrique qui s'y forme en même temps peut nuire à la qualité des tissus, si l'on n'a pas soin de

les bien laver. C'est pour cette raison qu'aujourd'hui on se sert la plupart du temps d'une dissolution d'hypochlorite calcique dans l'eau. Lorsque je serai arrivé à la description de ce sel, j'entrerais dans des détails plus étendus sur le blanchiment chimique.

Le chlore uni à l'eau n'exerce pas seulement une action destructive sur les couleurs d'origine organique; il détruit aussi les émanations odorantes des animaux et des végétaux malades ou morts, de même que les miasmes qui se propagent par l'intermédiaire de l'air (*miasmes proprement dits*), et ceux qui agissent seulement par un contact immédiat (*principes contagieux*). C'est pourquoi on se sert de l'eau de chlore pour laver les toiles ou autres étoffes soupçonnées de recéler des germes de contagion ou d'infection. C'est pourquoi aussi on dégage du chlore gazeux dans les chambres des malades, pendant les maladies contagieuses surtout. Le chlore détruit alors, à l'aide de l'humidité atmosphérique, les substances nuisibles contenues dans l'air; de sorte qu'on l'emploie aujourd'hui assez généralement à cet usage dans les hôpitaux. Pour obtenir un dégagement, on se sert d'un mélange d'une partie de manganèse réduit en poudre fine et de deux parties de sel ordinaire concassé, qu'on met dans une soucoupe, et sur lequel on verse peu à peu, par cuillerées à café, un mélange d'acide sulfurique et d'eau à parties égales. Le dégagement du chlore gazeux commence à l'instant même, et dure quelque temps. On peut aussi se contenter d'humecter de temps en temps, avec un peu d'acide chlorhydrique, du manganèse pulvérisé contenu dans une soucoupe. Il va sans dire que, dans les chambres habitées par des malades, le dégagement du gaz ne doit pas être assez fort pour gêner la respiration.

La première expérience tentée pour combattre les émanations animales fétides par une fumigation de ce genre, fut faite en 1769 par *Guyton de Morveau*; il s'agissait de détruire l'insupportable odeur qui régnait dans la cathédrale de Dijon, infectée par les exhalaisons des cadavres qui, n'ayant pu être ensevelis pendant l'hiver, avaient été déposés dans les caveaux, pour en être retirés au printemps. Mais *Guyton de Morveau* employa le gaz acide chlorhydrique (gaz acide hydrochlorique), qui, bien que moins énergique, produisit cependant l'effet désiré. Cette application était presque oubliée, lorsqu'un médecin anglais, nommé *Smith*, appela de nouveau l'attention sur l'utilité dont elle peut être dans

les hôpitaux, au temps des épidémies; et maintenant l'usage du chlore gazeux, en pareil cas, peut être mis au nombre des moyens dont l'efficacité est parfaitement constatée.

## VII. BRÔME.

Le brôme a été découvert, en 1826, par *Balard*. Son nom est dérivé du grec βρῶμος, fétidité, à cause de l'odeur forte et désagréable qu'il exhale. *Balard* l'a trouvé en très-petite quantité dans l'eau-mère qui reste après la cristallisation du sel marin dans les salines, à Montpellier. Il est contenu dans les eaux de la mer sous forme de bromure magnésique. Peu de temps après, on le trouva en quantité notable dans les eaux de la mer Morte et dans presque toutes les salines du continent, surtout dans celles de l'Allemagne, dont quelques-unes en fournissent beaucoup; c'est surtout à Theodorshalle, près de Kreuznach, que l'on en rencontre assez pour en faire l'extraction avec profit. 150 livres d'eaux-mères des salines de cette localité fournissent jusqu'à 66 grammes de brôme. On peut admettre que le sel marin, dans son état naturel, est le plus souvent accompagné de petites quantités de bromure sodique et de bromure magnésique. Tout récemment *Berthier* a trouvé le brôme en combinaison avec l'argent dans le minerai de *St-Onofre*, district de *Plateros*, dans le Mexique; ce minerai est principalement composé de chlorure argentique mêlé avec plus ou moins de bromure.

*Balard* extrait le brôme de la manière suivante: après avoir fait passer, dans l'eau-mère des salines, un courant de chlore, on verse dans la liqueur, devenue jaune, une certaine quantité d'éther, et on agite fortement le tout. En laissant ensuite reposer le mélange, l'éther se rend à la surface, coloré d'un rouge hyacinthe assez beau. Dans cette expérience, le chlore décompose le bromure magnésique et met le brôme en liberté; l'éther s'empare de ce dernier, et l'eau en est débarrassée. Pour dépouiller l'éther du brôme, on l'agite avec une solution de potasse caustique, qui se combine avec celui-ci, et rend l'éther incolore et propre à être employé de nouveau dans la même vue. On répète ces opérations sur de nouvelles quantités d'eau-mère, jusqu'à ce que la potasse soit saturée; on fait ensuite évaporer jusqu'à siccité la solution, qui contient du bromate, ainsi que du bromure potassique; on



introduit la masse saline, préalablement mêlée avec du suroxyde manganique en poudre, dans une petite cornue, et l'on y verse de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau ; on chauffe alors, en faisant plonger le col de la cornue au fond d'un petit récipient plein d'eau froide. Le brôme distille et produit des vapeurs rutilantes, qui se condensent sous l'eau, sous forme de gouttelettes pesantes d'un brun noirâtre. Dans cette opération, la potasse se combine aussi avec un peu de chlore que l'éther a extrait de l'eau-mère, conjointement avec le brôme, et qui, pendant la distillation des sels potassiques avec le suroxyde manganique et l'acide sulfurique, se dégage avec le brôme. Mais la combinaison de brôme et de chlore qui en résulte est soluble dans l'eau, sous laquelle le brôme se condense seul. On le redistille sur du chlorure calcique, pour le priver de l'eau qu'il peut retenir encore. Cependant, il est rare que cette dernière opération soit nécessaire ; car on garde communément le brôme dans des flacons remplis d'eau, pour éviter la grande perte qui, sans cette précaution, se fait par l'évaporation, chaque fois qu'on ouvre le flacon.

*Desfosses* recommande de faire digérer les eaux-mères des salines avec de la chaux éteinte (hydrate calcique) jusqu'à ce que la magnésie soit précipitée, parce que, faute de cette précaution, le liquide ne saurait être évaporé sans qu'on perde une quantité considérable de brôme, qui se dégagerait sous forme d'acide brômhydrique, en laissant de la magnésie se précipiter. On sépare le précipité par le filtre, on rapproche le liquide par l'évaporation, on le mêle avec du suroxyde manganique et un peu d'acide chlorhydrique, et on le distille, en arrêtant l'opération au moment où le liquide entre en ébullition, époque à laquelle les vapeurs rutilantes cessent, et le brôme a passé.

Pour séparer le brôme d'avec le chlore, dans le liquide qui surnage le brôme distillé durant ces opérations, on sature le liquide aqueux avec de l'hydrate barytique ; on évapore jusqu'à siccité, et on chauffe la masse saline jusqu'au rouge pour détruire le brômure barytique qui s'est formé. En traitant ensuite le sel pulvérisé par l'alcool très-concentré, celui-ci dissout le brômure barytique, et laisse le chlorure barytique sans le dissoudre. On distille alors le brômure avec du suroxyde manganique et de l'acide sulfurique.

Suivant *Sérullas*, lorsque, après avoir saturé le brôme de

chlore, on agite la liqueur avec son volume d'éther, celui-ci s'empare de la totalité du chlorure brômique. On décante l'eau, et on agite l'éther avec de petites quantités d'eau qu'on renouvelle successivement. Par ce moyen, le chlore seul se transforme petit à petit en chlorure hydrique, qui se dissout dans l'eau sans entraîner du brôme. Mais du moment où le chlore est éliminé intégralement, l'eau commence à dissoudre aussi du brômure hydrique. On reconnaît qu'on est arrivé à ce point, quand l'eau, agitée avec de l'éther, devient jaune par l'addition d'une petite quantité d'eau de chlore. On extrait alors le brôme de l'éther avec de la potasse.

Voici une autre méthode, qui est peut-être plus exacte. On sature complètement de gaz chlore la dissolution du brôme chlorifère dans l'eau. Si le brôme chlorifère était contenu dans une liqueur saline, on le distillerait avec précaution, et on le recueillerait dans un récipient contenant de l'eau; ensuite on saturerait le produit de la distillation avec du gaz chlore, et l'on y ajouterait assez de potasse caustique pour décolorer la liqueur. Par ce moyen il se forme du chlorure, du chlorate et du brômure potassiques. On décompose la dissolution avec du nitrate argentique, qui précipite du chlorure et du brômure argentiques. On lave le précipité, et on le fait digérer dans un flacon bouché avec de l'eau de baryte. Après cette opération, la liqueur contient du brômure barytique sans que le chlorure argentique ait été décomposé. En évaporant l'eau de baryte qu'on a dû employer en excès, on obtient du brômure barytique cristallisé, qu'on peut laver avec un peu d'alcool de 0,84, afin de lui enlever les moindres vestiges de chlorure barytique; alors il suffit de calciner les cristaux pour les convertir en bromure barytique, qu'on décompose par l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse.

Le brôme est liquide à la température ordinaire de l'air. Sa densité est de 2,966, et sa chaleur spécifique, d'après *Delarive et Marcet*, de 0,135. Vue en masse, sa couleur est d'un rouge brun foncé, presque noir; en couches minces, elle est d'un rouge d'hyacinthe. Son odeur est très-forte, et ressemble beaucoup à celle du chlore. Sa saveur est forte et âcre. Il se solidifie à la température de  $-22$  à  $-25$  degrés, devient dur, cassant et facile à pulvériser. Sa cassure est cristalline et feuilletée, sa couleur d'un gris de plomb foncé, et son éclat presque métallique. Même à  $-12$  degrés, il reste longtemps solide. Il entre en ébullition à  $+47$  de-

grés. Le gaz qui en résulte est rouge, comme celui de l'acide nitreux ; sa densité est de 5,3933. Le brôme s'évapore facilement ; une seule goutte jetée dans un grand ballon suffit pour le remplir à l'instant même de vapeurs rutilantes. Sa tension n'a point encore été déterminée. Il n'est point conducteur de l'électricité ; mais sa dissolution aqueuse la conduit bien. L'électricité de la pile décompose l'eau de cette dissolution, sans former ni acide brômique, ni acide brômhydrique. Le gaz brôme éteint la flamme d'une bougie, à laquelle il communique une couleur verdâtre avant de l'éteindre.

Le brôme ne se dissout qu'en faible quantité dans l'eau, et la chaleur n'augmente pas sensiblement sa solubilité. Le liquide qui en résulte est d'une couleur orange et se couvre de vapeurs rutilantes. L'alcool dissout un peu plus de brôme que l'eau, et l'éther en dissout encore davantage. Sa dissolution est d'un rouge d'hyacinthe ; elle se décolore peu à peu, et contient alors de l'acide brômhydrique.

Le brôme blanchit et décolore les substances colorées végétales, tout comme le chlore. Il attaque les matières organiques en général, le bois, le liège, les résines, les huiles volatiles. Dans ces circonstances, l'eau est décomposée, l'oxygène se porte sur la substance organique, et l'hydrogène forme avec le brôme de l'acide brômhydrique. Le brôme se combine avec l'amidon, qu'il colore en jaune. Il corrode la peau, qui jaunit, de manière à ne plus perdre cette teinte qu'au renouvellement de l'épiderme. Pris à l'intérieur, il produit des effets délétères.

Le poids atomique du brôme est de 489,153. Le brôme a pour symbole Br. Il entre de préférence pour deux atomes en combinaison avec d'autres corps. Br pèse 978,306.

Le brôme se combine avec l'oxygène. On ne lui connaît encore qu'un seul degré d'oxydation, l'acide brômique. Ce n'est qu'à l'état naissant des éléments que cette combinaison s'opère. J'en traiterai plus amplement à l'article *Oxacides*.

Le brôme et l'hydrogène à l'état naissant se combinent également, et produisent l'acide brômhydrique, acide gazeux très-fort, dont je donnerai la description en traitant des hydracides.

*Brômide nitreux.* Le brôme ne se combine pas directement avec le nitrogène, et ne peut être obtenu non plus d'une manière analogue à celle qui sert à produire le chlorure nitreux, à l'aide

du brôme et de l'ammoniaque. Mais il prend naissance, d'après *Millon*, quand on verse une solution de brômure potassique sur du chlorure nitreux, et qu'on expose le mélange à une douce chaleur. Le chlore se combine alors avec le potassium, et le brôme passe de ce dernier au nitrogène. Le potassium et le nitrogène sont donc échangés l'un contre l'autre, échange qui est désigné par le nom de *double décomposition*.

Le brômide nitreux est un liquide oléagineux, pesant, d'une couleur brun noirâtre et d'une odeur fétide. Il irrite fortement les yeux, il est très-volatil, et s'évapore rapidement, quand il n'est pas couvert de la liqueur dans laquelle il s'est formé. Sa composition est exprimée par  $NBr^3$ . Comme le chlorure nitreux, il offre le danger de faire facilement explosion, et est décomposé comme lui par les acides chlorhydrique et brômhydrique, et par l'ammoniaque.

*Brômure sulfurique.* Le brôme et le soufre se combinent ensemble, lorsqu'on met le premier en contact avec le second, pulvérisé. Le brômure ainsi obtenu est un liquide oléagineux, d'une couleur brun foncé, fumant à l'air. Son odeur rappelle celle du chlorure sulfurique. L'eau froide n'agit que fort peu sur lui; mais, à  $+ 10$  degrés, la réaction est assez forte pour causer une petite explosion; il en résulte de l'acide sulfurique, du sulfide hydrique et de l'acide hydrobrômique. Lorsqu'on distille environ un tiers du brômure sulfurique, le produit de la distillation est, d'après *H. Rose*, une combinaison de 22 parties de soufre et 78 parties de brôme, ce qui correspond assez à la composition du sesquichlorure de soufre, et donne la formule  $S^2Br + 2SBr$ . Mais le liquide qui passe plus tard est un mélange de sesquibrômure avec le brômure sulfurique, dont la proportion augmente à mesure que la distillation se prolonge, tandis que le résidu se transforme dans la cornue en une masse visqueuse, qui cependant contient encore du brôme.

*Brômures de phosphore.* Le brôme se combine avec le phosphore en dégageant de la chaleur et de la lumière. On a produit deux combinaisons de ce genre :

1° Le *brômide phosphorique*, qui se forme lorsque le brôme est en excès. Il est solide, jaune, fusible, et donne, par la fusion, un liquide rouge, qui, en se solidifiant, cristallise en rhomboèdres. Chauffé plus fortement, il bout, et se sublime en aiguilles con-

fuses, Il répand des fumées à l'air. Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. La dissolution contient de l'acide phosphorique et de l'acide brômhydrique. Il est composé de cinq volumes de brôme et d'un volume de phosphore =  $PBr^5$ .

2° Le *brômide phosphoreux* s'obtient en distillant le précédent avec 0,3 de son poids de phosphore. C'est un liquide jaunâtre, qui ne se solidifie point, même à  $-15$  degrés; il est très-volatil, et fume à l'air. L'eau le décompose, avec dégagement de chaleur; il en résulte de l'acide phosphoreux et de l'acide brômhydrique. Il est donc composé de trois volumes de brôme et d'un volume de phosphore =  $PBr^3$ . Il peut dissoudre une nouvelle quantité de phosphore sans perdre sa liquidité.

*Chlorure brômique.* Le brôme se combine facilement avec le chlore, qu'il condense de son état gazeux. Le chlorure brômique est un liquide jaune rougeâtre, moins foncé que le brôme, d'une odeur vive et pénétrante, qui provoque le larmoiement, et d'une saveur extrêmement désagréable. Il est très-volatil. La couleur de ses vapeurs est jaune foncé, comme celle de l'oxyde chlorique, et non rutilante. Il se dissout facilement dans l'eau; la dissolution est d'un jaune foncé; elle a l'odeur et la saveur du chlorure brômique, et décolore subitement le papier de tournesol. Le chlorure brômique se combine avec les bases, en produisant un brômate, un brômure et un chlorure de cette même base.

*Brôme et eau.* A l'instar du chlore, le brôme entre en combinaison avec l'eau et donne un corps cristallisable. Suivant *Loewig*, la combinaison se produit lorsqu'on expose du brôme avec peu d'eau à une température de 0°. Les cristaux sont des octaèdres réguliers. Ils ont une belle couleur rouge. Chauffés au delà de  $+15^\circ$ , ils se résolvent en eau et en brôme; au-dessous de ce terme, ils n'éprouvent pas d'altération, *Loewig* les a trouvés composés de 28 parties de brôme sur 72 parties d'eau.

Le brôme a la plus grande analogie avec le chlore, de manière que la plus grande partie de ce qu'on sait de ce dernier peut lui être appliquée également. Ses affinités sont cependant bien plus faibles que celles du chlore, qui le déplace de presque toutes ses combinaisons. Mais, d'un autre côté, le brôme est beaucoup plus fort que l'iode, dont nous allons parler.

Le brôme a trouvé une application dans la photographie, ainsi que je le dirai plus amplement en parlant de l'iodure argentique,

à l'article *Sels*. Ses combinaisons avec les métaux sont, même employées en très-petites doses dans des médicaments, très-énergiques.

### VIII. L'IODE.

L'iode a été découvert, en 1811, par *Courtois*, fabricant de soude à Paris, qui l'a trouvé dans les eaux-mères de la soude obtenue par la combustion de plusieurs fucus, et connue dans le commerce sous le nom de soude de varec. Ses propriétés chimiques ont été étudiées d'abord par *Humphry Davy*, et ensuite d'une manière bien plus complète par *Gay-Lussac*.

Pendant longtemps on n'avait rencontré l'iode que dans le règne organique. Il fait partie constituante de diverses plantes marines, notamment de plusieurs espèces de fucus et d'ulves, comme aussi de l'éponge (*spongia officin.*), dans laquelle il est contenu, du moins en partie, à l'état d'iodure sodique, et dont la cendre ne l'offre que combiné avec le sodium (1). Il était naturel de penser que les plantes tiraient cette substance de l'eau de la mer; aussi l'a-t-on trouvée, après quelques recherches infructueuses, tant dans cette eau que dans le sel ordinaire, mais presque partout seulement en très-petite quantité. On l'a également rencontrée, dans le règne minéral, combinée avec l'argent, à Albaradon, près de Zacatecas, au Mexique.

On obtient l'iode de la manière suivante. Après avoir enlevé les parties solubles de la soude de varec par le lavage, on évapore la liqueur jusqu'au point qu'elle puisse cristalliser; et, par une série d'évaporations et cristallisations successives, on en retire d'abord des sels étrangers, puis du carbonate sodique. Il reste une eau-mère qui ne donne plus de cristaux. Cette eau contient de l'iodure sodique, mêlé avec du chlorure sodique (sel commun), du sulfure sodique, du carbonate sodique, du sulfate calcique et du sulfate potassique. On verse dedans un excès d'acide sulfurique concentré, et on fait chauffer le mélange dans un appareil distillatoire, jusqu'à l'ébullition; il se dégage de l'acide chlorhydrique, du sulfide hydrique et de l'acide iodhydrique. Toutefois, ce

(1) La cendre de ces plantes contient beaucoup moins d'iode sur les bords de la mer Baltique, dont les eaux sont moins salées, ce qui a fait douter qu'il y existât. Cependant j'ai eu occasion de me convaincre de son existence en examinant les cendres des fucus des plages de Blekinge.

dernier se décompose au moment où il prend naissance aux dépens de l'acide sulfurique, et de manière à donner de l'eau, de l'acide sulfureux et de l'iode, qui devient libre et remplit l'appareil d'un gaz d'une belle teinte violette, pour se déposer sur les parties moins chaudes, en paillettes cristallines d'un gris d'acier et d'un éclat métallique. Dès qu'il ne se développe plus de vapeur d'iode de la liqueur bouillante, on enlève l'iode, on le lave à l'eau froide, on le presse fortement dans du papier joseph, et on le sublime de nouveau dans un vase plus petit et clos.

Avant de soumettre à la distillation le mélange de l'eau-mère sodique avec de l'acide sulfurique, on a également proposé de le faire bouillir pendant quelque temps dans un vase ouvert, pour dégager la majeure partie de l'acide chlorhydrique, et de le distiller ensuite avec du suroxyde manganique (manganèse) réduit en poudre. La présence du suroxyde manganique facilite, à la vérité, la séparation de l'iode, puisque l'oxygène du suroxyde fait passer le sodium de l'iodure sodique à l'état de soude et dégage ainsi l'iode; mais il est impossible d'éviter par ce moyen la perte d'une certaine quantité d'iode. En effet, l'ébullition préalable du mélange de l'acide avec la lessive, dans un vaisseau ouvert, peut déjà dégager beaucoup d'iode. D'ailleurs, les chlorures indécomposés contenus dans la lessive développent du chlore, qui transforme une certaine portion d'iode en chlorure iodique, qui reste dissous dans l'eau et se perd.

*Whytelaw* prépare l'iode en grand par le procédé suivant. On prend de la soude de varec, obtenue par la combustion du *fucus palmatus* qui croît sur la côte occidentale de l'Irlande. On verse de l'eau bouillante sur cette soude pour en avoir une dissolution saturée, qui donne, après avoir été filtrée et refroidie, un dépôt abondant de chlorure potassique. On l'évapore, et on enlève de la manière ordinaire le sel marin et le carbonate sodique, qui se séparent pendant l'ébullition et qu'on laisse s'égoutter sur la chaudière. L'eau-mère ainsi obtenue est introduite dans une chaudière de plomb, et, après le refroidissement, mêlée avec précaution et par petites portions avec environ un huitième de son volume d'acide sulfurique. Il se dégage alors de l'acide carbonique et du sulfide hydrique, et vers la fin le mélange, qu'on laisse reposer pendant vingt-quatre heures, répand une odeur d'acide sulfureux, qui disparaît plus tard; après quoi il se forme des cris-

taux de sulfate sodique. La liqueur acide et claire est versée dans un appareil distillatoire de plomb, dont le tuyau de dégagement communique avec une série d'allonges, semblables à celles employées dans la fabrication de l'eau-forte; on chauffe la chaudière au bain-marie jusqu'à  $+65^{\circ}$ , puis on ajoute du manganèse, on lute le tube de dégagement dans la première allonge, et on élève la température jusqu'à  $+100^{\circ}$ , avec la précaution de ne pas aller au delà. A cette température, l'iode passe seul avec des vapeurs aqueuses, et se condense dans les récipients de verre. Si l'on élève la température jusqu'à  $+118^{\circ}$  ou  $119^{\circ}$ , il se forme du chlorure iodique, ce qui n'a pas lieu à  $+100^{\circ}$ . Dans ce traitement, le dégagement de l'iode n'exige qu'un sixième ou un huitième de l'acide sulfurique prescrit par les procédés ordinaires. Il paraît que la fabrique dont nous parlons prépare près de 1500 onces d'iode par semaine. La liqueur qui reste dans le vase distillatoire est jetée : lorsqu'on la laisse s'éclaircir, les portions limpides donnent, par le refroidissement, un dépôt formé d'un mélange d'iodure plombique et d'un sel double cristallisé, composé d'iodure plombique et d'iodure sodique.

*Barruel* a conseillé d'éliminer le soufre contenu dans les eaux-mères de la soude de varec, en évaporant celles-ci jusqu'à siccité, en ajoutant vers la fin une quantité de manganèse en poudre fine, égale au dixième du poids du sel qu'elles renferment, et qu'on connaît par un essai préalable, et en calcinant doucement la masse sèche. Le soufre se transforme alors en acide sulfurique. On dissout le sel dans l'eau, on filtre la liqueur, pour la séparer du manganèse en poudre; on la concentre par l'évaporation jusqu'à ce qu'elle ait une densité de 1,33, et on précipite l'iode à l'aide du chlore gazeux, en ayant soin de ne pas en faire arriver un excès, parce que l'iode en serait redissous. De l'eau-mère ainsi privée d'iode, on peut ensuite retirer le brôme, si elle en contient assez pour qu'il vaille la peine de procéder à cette opération. On peut aussi extraire l'iode des eaux-mères par un procédé moins compliqué que les précédents, en mêlant ces eaux avec de l'acide nitrique; l'iode se précipite alors sous forme d'une poudre brun foncé; mais on en perd ainsi une quantité assez grande, qui reste dissoute dans la liqueur ou se volatilise pendant la dessiccation.

*Sérullas* a recommandé l'emploi du sulfate cuivrique, pour



précipiter l'iode de l'eau-mère des soudes de varec. Mais comme le sel de cuivre ne l'entraîne pas tout entier, il conseille d'ajouter en même temps de la limaille de fer, qui détermine une précipitation complète, et dont on peut ensuite séparer l'iodure cuivreux par la lévigation. L'opération est beaucoup plus simple quand, après avoir fait dissoudre ensemble une partie de sulfate cuivrique et deux parties et un quart de sulfate ferreux dans de l'eau, on verse de cette dissolution dans de l'eau-mère de varec jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Ce précipité est l'iodure cuivreux, qui est presque tout blanc, et dont la production est accompagnée de celle d'un sulfate sodique et d'un sulfate ferrique qui restent dans la liqueur. C'est la conversion du sulfate ferreux en sulfate ferrique qui détermine ici la précipitation complète de l'iode, laquelle n'avait point lieu auparavant, parce que le cuivre du sulfate cuivrique décomposé ne peut se combiner qu'avec moitié de l'iode que son acide sulfurique et son oxygène séparent de l'iodure sodique.

*Duflos* a amélioré ce procédé en employant l'acide sulfureux pour réduire l'oxyde cuivrique. On ajoute à l'eau-mère la quantité de sulfite sodique que l'on sait être nécessaire, d'après un essai préalable fait en petit, et l'on précipite l'iodure cuivreux par une dissolution de sulfate cuivrique, mêlée d'acide sulfurique. L'acide sulfureux devient libre partout où il se trouve en contact avec le sel cuivrique, et passe, aux dépens de l'oxyde cuivrique, à l'état d'acide sulfurique, lequel se combine avec la soude, tandis que l'iode s'unit au cuivre.

On dessèche ensuite l'iodure cuivreux avec le plus grand soin; on le mêle avec un poids égal au sien de suroxyde manganique sec, et on le distille dans une cornue, à un feu violent. D'abord il passe un peu d'eau, mais plus tard on obtient l'iode, que l'on reçoit dans un récipient sec. La cause du dégagement de l'iode est que le cuivre s'oxyde aux dépens du suroxyde manganique, de sorte qu'il reste dans la cornue un mélange des deux oxydes. Ce mode de préparation de l'iode mérite surtout la préférence lorsque l'eau-mère contient fort peu de cette substance.

L'iode a une tendance marquée à prendre la forme cristalline, et il cristallise aussi bien par la voie sèche que par la voie humide. Le meilleur moyen pour obtenir des cristaux volumineux consiste à dissoudre l'iode dans l'acide iodhydrique liquide, et d'a-

bandonner la solution à elle-même dans un flacon imparfaitement bouché. L'hydrogène de l'acide s'oxyde alors aux dépens de l'air, qui ne se renouvelle que lentement, et donne ainsi naissance à de l'eau, tandis que l'iode mis en liberté forme peu à peu des cristaux, dont le volume augmente continuellement. Les cristaux de l'iode paraissent être des octaèdres allongés, à base rhomboïdale. Les angles obtus du rhombe sont ordinairement remplacés par une facette, qui s'élargit au point de convertir les cristaux en tables quadrangulaires aplaties et obliques. Ces cristaux ont la même teinte de gris foncé et le même brillant métallique que le sur-oxyde manganique. Tel qu'on le trouve dans le commerce, l'iode est en petites écailles cristallines, auxquelles on ne peut point assigner de formes régulières. Sa densité est  $\equiv 4,947$ , et sa chaleur spécifique  $\equiv 0,089$ , d'après *Dulong* et *Petit*; et de  $0,05412$ , suivant *Regnault*. Lorsqu'il est humide, il se vaporise d'une manière très-sensible à l'air, et répand alors une odeur fort analogue à celle du chlore, mais qui a néanmoins un caractère tellement particulier, que, même sous ce rapport, on peut distinguer aisément les deux substances l'une de l'autre. Mis sur la langue, il y fait naître une saveur âcre, analogue à son odeur, et qui persiste longtemps. Sa volatilité est bien moindre à l'état de siccité. Il entre en fusion à  $+ 107$  degrés, et par le refroidissement il se prend en une masse d'aspect gras et à cassure lamelleuse, que l'on parvient aisément à pulvériser. A la température de  $+ 175$  à  $+ 180$  degrés, il entre en ébullition et se convertit en gaz. Dans cet état, il a une très-belle couleur violette, tirant sur le pourpre, ce qui lui a valu le nom sous lequel *Gay-Lussac* a proposé de le désigner (de  $\iota\acute{o}\delta\eta\varsigma$ , violet). L'iode gazeux est le plus pesant de tous les gaz connus : sa densité est de  $8,716$ , d'après *Dumas*, et de  $8,7011$ , d'après le calcul basé sur son poids atomique. Il se dépose en cristaux à la surface des corps froids.

L'iode se dissout en petite quantité dans l'eau pure, qui prend ainsi une odeur faible et une couleur rousse, mais n'acquiert point de saveur. La dissolution en contient à peine  $\frac{1}{7000}$  de son poids. Si on l'agite avec le charbon connu sous le nom de charbon animal (charbon de lessive du sang), l'iode est absorbé; mais on ignore encore s'il entre alors en combinaison avec le charbon lui-même, ou si l'effet provient de la présence d'une certaine quantité d'alcali dans ce dernier. La solution d'iode possède à un faible

degré la propriété de blanchir les couleurs végétales. A la vérité, elle ne blanchit pas du papier coloré qu'on y plonge; mais quand on y verse une petite portion d'une couleur végétale dissoute, et qu'on agite le tout, la liqueur se décolore après quelque temps, pourvu qu'on n'y ait pas ajouté une trop grande quantité de matière colorante. Quand l'eau est chargée d'un sel, principalement de chlorure ou de nitrate ammonique, elle dissout une quantité beaucoup plus considérable d'iode, et, suivant les expériences de *Gay-Lussac*, ce phénomène paraît ne pas dépendre de la décomposition des sels. L'eau chargée d'iode ne dégage point d'oxygène à la lumière solaire, et ne détruit pas les couleurs végétales; mais quand on la laisse exposée aux rayons du soleil, elle se décolore, après quoi elle contient de l'iodide hydrique et de l'acide iodique. Du reste, l'iode se comporte la plupart du temps comme le chlore; mais ses affinités sont beaucoup plus faibles.

L'atome de l'iode qu'on désigne par le symbole I pèse 789,750. Comme le chlore et le brôme, c'est de préférence pour deux atomes qu'il entre en combinaison avec d'autres corps. De là, I pèse 1579,499.

Il se combine avec l'oxygène en trois proportions différentes, et produit ainsi un oxyde et deux acides, qui seront décrits à l'article *Oxacides*.

De sa combinaison avec l'hydrogène résulte un acide gazeux appelé iodhydrique, qui est composé de volumes égaux de gaz hydrogène et d'iode gazeux, et dont la description sera donnée à l'article *Hydracides*.

*Iodide nitreux.* L'iode peut s'unir avec le nitrogène, et l'on obtient cette combinaison de la manière suivante. On verse de l'ammoniaque caustique sur de l'iode, et on laisse les deux substances en contact l'une avec l'autre pendant un quart d'heure. L'ammoniaque se trouve décomposée par l'iode, de la même manière qu'elle l'est par le chlore. Une portion de l'iode s'unit à l'hydrogène et forme de l'acide iodhydrique, qui, en se saturant d'ammoniaque, produit de l'iodure ammonique. Une autre portion d'iode se combine avec le nitrogène, au moment où celui-ci est mis en liberté, et produit une poudre noire, insoluble dans l'eau, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec soin.

On a en outre plusieurs autres méthodes pour préparer ce corps. D'après *Mitscherlich*, on dissout l'iode dans l'eau régale, et on

précipite la dissolution par un excès d'ammoniaque, ce qui transforme la totalité de l'iode en iodide nitreux. Ce corps étant pour ainsi dire plus détonant que le chlorure correspondant, il est bon de n'opérer que sur de petites quantités d'iode à la fois, par exemple, sur un grain, et de déchirer en plusieurs morceaux le filtre encore humide sur lequel on a rassemblé l'iodide nitreux. Si l'on attendait jusqu'à ce que le filtre fût sec, toute la masse pourrait faire explosion à la fois.

D'après *Sérullas*, on dissout l'iode, jusqu'à saturation complète, dans l'alcool; on filtre la liqueur en cas de besoin, et, après l'avoir mêlée avec un grand excès d'ammoniaque, on y ajoute de l'eau tant qu'il se précipite de l'iodide nitreux. D'après *Sérullas*, l'iodide préparé de cette manière est beaucoup moins dangereux à manier, et ne détone pas sous l'eau, quand bien même on le remuerait avec une baguette de verre; au contraire, lorsqu'on n'ajoute l'ammoniaque qu'après avoir précipité la dissolution alcoolique de l'iode par l'eau, l'iodide nitreux détone avec autant de facilité que sans le traitement préalable par l'alcool. La cause de cette différence est encore inconnue.

Ce corps a, comme le chlorure nitreux, la propriété de faire explosion; mais il est plus dangereux encore à manier, parce qu'il suffit de le toucher légèrement ou de le soumettre à la moindre pression dans l'eau, pour qu'il détone, et que même il fasse spontanément explosion quand il est sec: ce phénomène est accompagné d'une lumière faible dans l'obscurité. Si l'on recueille les produits de la détonation, on trouve qu'ils consistent en iode et en gaz nitrogène, dont les proportions respectives sont, sous forme de gaz, comme 3:1, c'est-à-dire, parfaitement analogues à celles des deux corps qui entrent dans la composition du chlorure nitreux. Quand on abandonne l'iodide nitreux humide à l'action de l'air, il se décompose peu à peu; du gaz nitrogène se dégage, et l'eau contient un mélange d'acides iodique et iodhydrique. Il est également décomposé par l'eau bouillante, comme aussi par les dissolutions de potasse et de soude, et même par l'iodure ammonique neutre. Le gaz sulfure hydrique le décompose en acide iodhydrique et en ammoniaque, avec dépôt de soufre.

*Iodure de soufre.* L'iode se combine avec le soufre quand on mêle ces deux corps l'un avec l'autre et qu'on les fait chauffer légèrement. Après le refroidissement, la combinaison se présente

sous l'aspect d'une masse cristalline, brillante et d'un gris d'acier. La meilleure manière de l'obtenir à l'état cristallin consiste, d'après *Henry l'aîné*, à prendre quatre parties d'iode pour une de soufre. Lorsqu'on l'expose à une température un peu plus élevée que celle à laquelle l'iodure de soufre se forme, ses principes constituants se séparent, l'iode s'échappe à l'état de gaz, et le soufre reste seul. Cependant *H. Rose* obtint, par la sublimation, des cristaux d'iodure de soufre, composés dans un cas de  $SI$ , et, dans l'autre, de  $SI + 2SI$ , c'est-à-dire, d'iodide sulfurique et de sesqui-iodure. Mais il a laissé indécis si ces cristaux ne s'étaient formés qu'accidentellement, ou s'ils provenaient de combinaisons en proportions fixes. Cette dernière supposition est cependant très-probable.

L'iode se combine avec le *phosphore* en plusieurs proportions. Toutes les combinaisons de l'iode avec le phosphore sont accompagnées d'un dégagement de chaleur, et la masse s'échauffe, sans s'enflammer, lorsque le phosphore n'est pas en même temps mis en contact avec l'air.

Une partie de phosphore et six à huit parties d'iode donnent un composé de couleur orange, qui entre en fusion à  $+100$  degrés, et qui se sublime sans éprouver aucune altération. L'eau le dissout et le décompose sur-le-champ, avec production d'acides iodhydrique et phosphoreux, qui se forment aux dépens de l'oxygène de l'eau, et du phosphore est mis à nu. Si l'on a pris moins de six parties d'iode pour une de phosphore, le phosphore qui se sépare est rouge, et à l'état, soit d'oxyde, soit de la modification que lui fait éprouver la lumière du soleil.

Une partie de phosphore, combinée avec douze parties d'iode, donne naissance à une masse cristalline d'un gris foncé, qui entre en fusion à  $+29$  degrés; l'eau la décompose promptement, avec formation d'acide iodhydrique et d'acide phosphoreux; sa formule est donc  $PI^3$ .

Une partie de phosphore et vingt parties d'iode produisent une masse noire, qui fond à  $+46$  degrés, et qui, lorsqu'on la dissout dans l'eau, se convertit en acides iodhydrique et phosphorique. Sa composition peut donc être exprimée par  $PI^5$ . Si l'on a mis une proportion d'iode plus ~~considérable~~ encore, la dissolution a une couleur brune, due à de l'iode que l'acide iodhydrique dissout.

*Chlorure d'iode.* Si l'on fait passer un courant de chlore gazeux dans un vase contenant de l'iode, le gaz est absorbé sur-le-champ. La combinaison qui se forme est jaune et solide lorsqu'elle est saturée de chlore, tandis qu'elle est brune et liquide lorsqu'elle renferme un excès d'iode. On obtient une combinaison définie en distillant un mélange d'une partie d'iode et de quatre parties ou plus de chlorate potassique. Il se produit, dans la cornue, un mélange d'iodate et d'oxychlorate potassiques ; en même temps il se dégage du gaz oxygène, et il se forme du chlorure iodique qui vient se condenser dans le récipient. Ce chlorure d'iode est un liquide jaune ou rougeâtre, oléagineux, d'une odeur particulière et piquante, et d'une saveur faiblement acide, mais très-astringente et âcre. L'eau et l'alcool le dissolvent : les dissolutions sont jaunes. Il attire l'humidité de l'air, ce qui augmente son volume. L'éther l'extrait sans altération de sa dissolution dans l'eau. Après l'évaporation spontanée de l'éther, le chlorure d'iode reste intact, ce qui paraît prouver qu'il est dissous par l'eau sans décomposition. Lorsqu'on fait évaporer sa dissolution aqueuse, il se dégage du chlore, et l'iode excédant colore la liqueur en brun. Il peut dissoudre une plus grande quantité d'iode, mais celle-ci peut en être séparée par la distillation. Traité par l'ammoniaque caustique, ce chlorure d'iode liquide donne, suivant *Mitscherlich*, du chlorure d'ammonium et de l'iodure de nitrogène, sans qu'il se développe du gaz nitrogène ; d'où il résulte qu'il est composé d'un équivalent d'iode et d'un équivalent de chlore, ou, sur 100 parties, de 21,89 chlore et de 78,11 iode ; de là sa formule  $IGl$ . Cette circonstance explique pourquoi il n'est pas décomposé par l'eau, et que l'éther l'extrait sans altération de ce liquide. En effet, l'eau ne peut le décomposer de manière que l'un des principes constituants se combine avec l'oxygène séparé d'une quantité d'eau dont l'hydrogène serait tout juste suffisant pour saturer l'autre principe constituant.

Lorsqu'on sature complètement l'iode avec du chlore, il se forme une combinaison solide et jaune, qui fond à chaud, mais qui ne se laisse pas volatiliser sans perdre du chlore ; toutefois, elle reprend par le refroidissement la portion de chlore perdue. Cette combinaison fume à l'air, elle répand une forte odeur de chlore et d'iode, elle est déliquescence à l'air et se résout en liquide ; elle se dissout dans l'eau sans colorer ce liquide, et en pas-

sant à l'état d'acide chlorhydrique et d'acide iodique. Lorsqu'on la traite à l'état sec par l'alcool anhydre ou par l'éther, ces menstrues en extraient de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'iode, en laissant de l'acide iodique blanc et pulvérulent. Après avoir concentré jusqu'à un certain point la dissolution de ce chlorure d'iode dans l'eau, il suffit d'ajouter à la liqueur une certaine quantité d'acide sulfurique pour le séparer de nouveau sans altération. Dans cet état il se redissout à l'aide de la chaleur, pour se précipiter de nouveau pendant le refroidissement. On observe exactement les mêmes phénomènes, en faisant dissoudre ensemble de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique dans une petite quantité d'eau, et en traitant la dissolution par l'acide sulfurique, dont la présence détermine la formation et la précipitation du chlorure d'iode. D'après *Sérullas*, cette combinaison est formée de 1 équivalent d'iode et de 5 équivalents de chlore. Il résulte de cette composition, que l'eau devrait la transformer complètement en acide chlorhydrique et en acide iodique. Cependant *Liebig* a fait voir qu'elle renferme une proportion plus faible de chlore. En effet, lorsqu'on dissout dans l'eau un chlorure d'iode solide, qui ne peut plus absorber de gaz chlore, et qu'on mêle la liqueur avec du carbonate sodique, il se précipite beaucoup d'iode, après l'addition d'une certaine quantité d'alcali. En dernier lieu, *Soubeiran* a fait voir que la combinaison a pour formule  $\text{ICl}^3$ , et que l'iode ne se combine ni à sec, ni par la voie humide, avec une plus grande proportion de chlore.

*Brômures d'iode.* L'iode se combine en deux proportions avec le brôme.

1° *Brômure iodeux.* On l'obtient en traitant du brôme par un excès d'iode. C'est un composé solide, qui, lorsqu'on le chauffe, donne des vapeurs d'un brun rougeâtre, dont la condensation produit des cristaux de même teinte, semblables à des feuilles de fougère.

2° *Brômure iodique.* Pour se le procurer, on suit le même procédé, mais c'est le brôme qu'il faut employer en excès. Le brômure iodique est liquide et d'une couleur très-foncée.

Les deux brômures sont solubles dans l'eau; la dissolution décolore le papier de tournesol, sans le rougir préalablement. Soumis à l'action décomposante de la pile, ces composés donnent du brôme au côté positif et de l'iode au côté négatif, sans qu'il se forme aucun oxacide ni hydracide de ces corps.

*Iode et matières organiques.* L'iode a une grande affinité pour diverses matières organiques, avec lesquelles il se combine sans les décomposer. Telles sont, par exemple, le sucre, la gomme, l'amidon, les huiles essentielles, surtout celle de térébenthine, etc. J'y reviendrai quand je donnerai la description de ces substances. L'iode teint la peau en brun, mais cette couleur ne tarde pas à s'effacer. Il colore aussi le papier, le linge et le bois; mais ici la teinte est permanente, et, de plus, le papier et le linge deviennent friables. L'alcool et l'éther le dissolvent. La solution alcoolique saturée à chaud laisse, par le refroidissement, déposer l'excès d'iode cristallisé, sous forme de feuilles de fougère. Du reste, l'iode réagit sur la composition de l'alcool, et donne ainsi naissance à de nouvelles combinaisons, que je décrirai en traitant de l'alcool.

Parmi les combinaisons de l'iode avec les matières organiques, il s'en trouve une de tellement caractéristique, qu'elle sert à détecter des traces d'iode, trop faibles pour être constatées par d'autres moyens : c'est la combinaison qu'il forme avec l'amidon. Si l'on mêle de l'amidon avec un liquide contenant de l'iode à l'état libre, l'amidon s'unit à ce dernier, et acquiert ainsi une teinte rougeâtre, brun rougeâtre, ou même noire, suivant la quantité d'iode qu'il renferme. Lorsqu'ensuite on dissout ce composé dans un alcali, et qu'on le précipite par un acide, il devient bleu.

Il y a trois manières d'employer l'amidon comme réactif :

1° On mêle l'amidon avec la liqueur préalablement acidulée d'un peu d'acide nitrique, afin de dégager l'iode de toute combinaison dans laquelle il pourrait se trouver, et on abandonne le mélange à lui-même dans un vase bien fermé; peu à peu l'amidon se colore. *Stromeyer*, qui nous a le premier appris à nous servir de l'amidon comme réactif capable de faire reconnaître l'iode, prétend qu'on peut, par ce procédé, découvrir la présence d'un  $\frac{1}{450000}$  d'iode en dissolution dans un liquide.

2° On mêle le liquide avec de l'acide nitrique, dans un flacon où l'on suspend, au-dessus de la surface du liquide, un papier humide saupoudré d'un peu d'amidon; après quoi on bouche le flacon et on le laisse en repos pendant quelques heures. Si la liqueur contient de l'iode, l'amidon s'en trouve coloré. *Baup*, qui a le premier indiqué ce procédé, a reconnu qu'il met l'iode en évidence dans une liqueur qui n'en contient que la millionième par-



tie de son poids. Cette seconde méthode a un autre avantage, c'est que l'amidon ne peut être coloré que par l'iode, tandis que, quand on le mêle avec la liqueur, il peut l'être aussi par d'autres matières que l'acide précipite; ainsi, par exemple, l'acide nitrique versé dans l'eau-mère de diverses espèces de soude en précipite au bout de quelque temps du bleu de Prusse, qui, mêlé avec l'amidon, peut induire en erreur.

3<sup>o</sup> Comme le chlore, quand il se trouve dans un composé simultanément avec l'iode, donne très-facilement naissance à du chlorure d'iode, qui n'indique pas la présence de l'amidon, *Balard* conseille, en pareil cas, de verser un peu d'acide sulfurique dans la liqueur qu'on veut examiner, et d'y faire dissoudre l'amidon par l'ébullition. On la renferme ensuite dans un flacon, et quand elle est froide, on y fait arriver une couche d'eau de chlore, avec la précaution que les deux liquides ne se mêlent point ensemble. Si la liqueur chargée d'amidon contient de l'iode, au bout de quelques instants elle prend une teinte bleuâtre à la surface de contact avec l'eau de chlore.

4<sup>o</sup> La liqueur que l'on veut examiner est soumise, entre deux fils de platine, à la décharge d'une pile électrique. On attache à l'extrémité du conducteur positif une couche mince d'empois. Quand la liqueur contient un composé d'iode, ce dernier est décomposé par l'électricité : l'iode se dépose au pôle positif, et colore l'amidon qui s'y trouve. L'iode n'étant mis en liberté dans aucun autre point de la liqueur, on peut, par ce moyen, découvrir des traces d'iode plus petites que par aucun des procédés précédemment décrits.

L'iode est devenu depuis peu un des plus héroïques moyens de l'art de guérir. *Coindet* a découvert qu'il jouit d'une vertu spécifique contre le goître, et qu'en général, employé tant à l'extérieur qu'à l'intérieur, il active l'absorption dans le système glandulaire et diminue le volume des glandes. *Orfila* a constaté que, pris intérieurement à fortes doses, il produit un véritable empoisonnement. En outre, l'iode a trouvé une application dans les arts; il sert à produire des dessins photographiques, dont je parlerai plus amplement à l'article *Iodure argentique*.

## IX. FLUOR.

Nous appelons *fluor* un corps que nous n'avons point encore pu isoler, et qui, dans l'acide fluorique des anciens chimistes, est combiné avec de l'hydrogène. Le fluor se trouve dans le règne minéral assez fréquemment combiné avec du calcium; on nomme cette combinaison spath-fluor ou chaux fluatée; plus rarement on le trouve combiné avec du fer, du cérium, de l'yttrium, de l'aluminium, du magnésium et du sodium. Un très-grand nombre de minéraux en contiennent de petites quantités, par exemple, le mica, l'amphibole, la paranthine, presque tous les phosphates, etc. On en rencontre même des traces dans l'émail des dents et dans les os des animaux.

Le fluor est, de tous les corps, celui qui jouit des affinités les plus fortes. Il n'a pu être isolé par aucun des moyens dont la chimie dispose. Il se combine avec les substances les plus réfractaires, telles que la silice et le verre; il déplace l'oxygène qu'elles contiennent, et s'unit avec leurs radicaux. Il se combine, à toutes les températures, avec le platine, l'or et l'argent, de manière que, quand bien même on réussirait à l'isoler, aucun vase ne serait capable de le recueillir, puisqu'il se combinerait de suite avec la substance dont ce vase serait fait.

*Ampère*, qui le premier envisagea l'acide fluorique comme un hydracide, proposa pour le radical de cet acide le nom de *phthore*, du grec φθορά, *destruction*, par allusion à ses propriétés corrosives.

Le poids atomique du fluor est de 233,801. Comme on ne peut isoler le fluor, il est impossible de décider si ce poids appartient à l'atome simple ou bien à l'atome double. Mais la grande analogie du fluor avec les trois corps précédents nous détermine à admettre que le poids dont il s'agit est celui de l'atome double, et que l'atome simple doit par conséquent peser 116,900. Le symbole de l'atome simple est F, et celui de l'atome double F.

*Humphry Davy* a fait plusieurs tentatives pour l'isoler. Il a exposé, dans un vase de verre, du fluorure argentique à l'action du chlore gazeux. Le chlore se combina avec l'argent, mais le fluor fut absorbé par le verre; et à sa place il y eut de l'oxygène mis en liberté, que le fluor avait séparé de la silice et de la soude du verre.

Lorsque *Davy* tenta cette même expérience dans un vase de platine, le métal se couvrit de fluorure platinique. Il imagina ensuite de faire faire des vaisseaux de spath-fluor (fluorure calcique) pour recueillir le fluor qu'il espérait dégager du fluorure de phosphore, en le faisant brûler dans du gaz oxygène sec; mais j'ignore s'il a jamais donné suite à ce projet. *Aimé* a cherché à dégager le fluor de sa combinaison avec l'argent, en exposant le fluorure argentique à l'action du chlore gazeux, dans un vase de verre recouvert intérieurement de caoutchouc, qui, du moins, n'est pas attaqué par le chlore. Il se forma du chlorure argentique; mais le caoutchouc, composé de carbone et d'hydrogène, fut privé de son hydrogène par le fluor, qui se transforma en acide fluorhydrique en même temps que le caoutchouc se carbonisa autour du chlorure argentique. Les frères *Knox* tentèrent d'isoler le fluor dans un vase de spath-fluor (fluorure calcique). Il est assez probable qu'ils aient réussi, mais pas de manière à nous faire connaître les propriétés du fluor, si ce n'est celle d'affecter, selon toute apparence, l'état gazeiforme.

On ne connaît aucune combinaison du fluor avec l'oxygène. On dirait que ces deux corps sont tous deux trop électronégatifs pour avoir de l'affinité l'un pour l'autre.

Avec l'hydrogène, le fluor donne un hydracide très-puissant, l'acide fluorhydrique (acide hydrofluorique), dont j'aurai occasion de faire la description parmi les hydracides.

On ne connaît aucun fluorure de nitrogène.

Le fluor se combine avec le soufre et le phosphore. On obtient ces combinaisons en distillant du fluorure plombique ou mercurique avec du soufre ou du phosphore, dans des vaisseaux de platine. Il en résulte un sulfure ou phosphure de métal, et un fluorure de soufre ou de phosphore, qui se volatilise. D'après *Davy*, qui, le premier, a produit ces combinaisons, elles sont liquides et fumantes. Le fluorure de phosphore est susceptible de prendre feu et de brûler. On présume qu'il se produit alors de l'acide phosphorique et du fluorure gazeux, qui se répand dans l'air. L'eau le décompose en acide phosphoreux et en acide fluorhydrique; c'est donc un fluorure phosphoreux, ayant pour formule  $PF^3$ .

Le fluor produit quelques combinaisons utiles dans les arts.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LE CHLORE, LE BRÔME, L'IODE  
ET LE FLUOR.

Nous avons vu que le chlore, le brôme, l'iode et le fluor forment une classe tout à fait à part, et qu'ils sont doués de propriétés qui les distinguent des autres métalloïdes. En effet :

1<sup>o</sup> Ils ont la faculté de déployer avec une grande énergie leurs affinités pour la plupart des corps à la température ordinaire de l'air, tandis que les autres métalloïdes ne le font qu'à des températures plus élevées.

2<sup>o</sup> Leurs combinaisons avec l'hydrogène ne sont pas seulement des acides, mais appartiennent à la série des acides les plus puissants que nous ayons en chimie; et, sous ce rapport, elles marchent de pair à tous égards avec les plus forts acides dans lesquels l'oxygène entre comme principe constituant. Le soufre, le sélénium et le tellure produisent bien aussi des acides avec l'hydrogène; mais les propriétés acides de ces combinaisons sont si peu prononcées, qu'on les a mises en doute pendant longtemps. Les acides que le chlore, le brôme et l'iode forment avec l'oxygène, sont plus faibles que ceux auxquels ces corps donnent naissance en s'unissant à l'hydrogène; l'acide sulfurique et l'acide sélénique sont, au contraire, les plus forts de tous les acides.

3<sup>o</sup> Quand ils s'unissent à un métal, il en résulte un sel. La combinaison du chlore avec le métal appelé sodium est notre sel de cuisine, dont le nom générique de sel a été plus tard appliqué à une série entière de corps analogues. J'ai dit, en décrivant les combinaisons de l'oxygène avec les corps combustibles, que les oxydes auxquels il donne lieu en s'unissant aux métaux électro-positifs portent la dénomination de bases salifiables, que ceux qui naissent de son union avec les métaux électronégatifs ont reçu celle d'acides, et que, de la combinaison d'un acide avec une base salifiable, il résulte également un sel. Par exemple, la combinaison du soufre, de l'oxygène et du fer, a une si complète analogie avec celle du chlore et du fer, que quand la forme cristalline se trouve détruite, il est impossible de les distinguer l'une de l'autre par leurs caractères extérieurs, et qu'il faut avoir recours à l'analyse chimique pour y parvenir. Quand le soufre s'unit à un métal, il en résulte un corps qui ne ressemble point à un sel; et les

sulfures métalliques électropositifs, en s'unissant aux sulfures métalliques électronégatifs, produisent des corps salins, absolument comme le font les bases salifiables en se combinant avec les acides. Le nitrogène ne s'unit que très-difficilement aux métaux, et en produisant des composés peu stables, qui ne ressemblent ni aux bases, ni aux acides, ni aux sels. Les combinaisons du phosphore avec les métaux sont également dépourvues de toute analogie avec les sels.

Cette propriété qu'ont le chlore, le brôme, l'iode et le fluor, de donner des sels avec les métaux, sans la coopération de l'oxygène, constitue leur caractère principal. Mais elle n'appartient pas exclusivement à ces quatre corps; quelques corps composés la partagent avec eux : tel est, par exemple, le nitrure de carbone, que je décrirai plus loin sous le nom de cyanogène. Afin de pouvoir comprendre dans une appellation commune toute la classe des corps simples et composés qui donnent des sels avec les métaux sans le concours de l'oxygène, je les appellerai *corps halogènes* (*formateurs de sels, corpora halogenia*, de ἅλς, *sel*, et γεννάω, *j'engendre*), et je nommerai les sels eux-mêmes *sels haloïdes*. Si nous poursuivons plus loin l'exemple précité du sulfate ferreux et du chlorure ferreux, nous trouvons le métal combiné, dans le dernier, avec du chlore; dans le premier, avec du soufre et de l'oxygène. Or, en considérant le soufre et l'oxygène comme unis ensemble, nous arrivons à l'idée d'un corps halogène composé, dans lequel entre comme élément, non-seulement l'oxygène de l'acide sulfurique, mais encore celui qui appartenait à l'oxyde ferreux avant la combinaison; et il ne serait pas difficile, ainsi que je le développerai d'une manière plus ample quand je tracerai l'histoire des sels en général, de considérer tous les sels comme étant des combinaisons d'un métal avec un corps halogène simple ou composé, si l'on pouvait jamais parvenir à isoler les corps halogènes composés qui résulteraient de l'union de l'acide avec l'oxygène de la base. C'est à cause de cette circonstance qu'on a regardé pendant longtemps le chlore comme un de ces corps composés d'un radical inconnu (*murium, muriaticum*) et de deux proportions d'oxygène, dont l'une le convertissait en un acide, l'acide chlorhydrique, alors appelé *muriatique*, et dont l'autre, qu'on croyait être la moitié de la proportion précédente, suffisait précisément pour oxyder et convertir en base salifiable le métal avec

lequel le chlore se combinait. *Scheele*, qui a découvert le chlore, l'envisageait déjà sous ce point de vue, et le désignait sous le nom d'*acide marin déphlogistiqué*, que les partisans de la chimie dite antiphlogistique traduisirent par celui d'*acide muriatique oxygéné*, et auquel je substituai ensuite celui d'*hyperoxydure muriatique*, parce que le nom d'*acide oxymuriatique* tombait en partage à l'acide du chlore, dans l'esprit de cette théorie. Les phénomènes que le chlore et les corps halogènes simples produisent avec d'autres corps sont tels, qu'on peut tout aussi bien les expliquer en adoptant cette théorie qu'en suivant celle d'après laquelle le chlore est considéré comme un corps simple; et la grande analogie qu'on remarque entre les sels résultant de l'union des métaux avec le chlore, et ceux qui naissent de la combinaison des oxybases avec les oxacides, fut le motif qui m'engagea pendant longtemps à regarder comme plus probable, par conséquent, à défendre les anciennes vues, suivant lesquelles le chlore est un corps oxydé. Cependant, la circonstance qu'on n'est jamais parvenu à retirer de l'oxygène, soit du chlore lui-même, soit d'un muriate sec, en même temps que la manière dont le carbone se comporte avec le chlore, et dont il sera parlé plus loin, paraissaient démontrer qu'on ne doit point considérer ce dernier comme un corps oxygéné; et depuis qu'on a découvert des sels formés par l'union des métaux avec un corps halogène composé, des sels dans lesquels l'absence de l'oxygène est hors de doute, il n'y avait plus le moindre motif de demeurer fidèle à l'ancienne théorie, c'est-à-dire, de ranger le chlore parmi les corps oxygénés. *Gay-Lussac* et *Thénard* furent les premiers qui démontrèrent qu'on est tout aussi fondé, sinon même plus, à le considérer comme un corps simple que comme un corps composé; mais ils laissèrent le choix libre entre les deux opinions, et ce fut *Davy* qui, conduit aux mêmes vues par ses expériences, établit la théorie actuelle, comme étant la seule exacte. Je développerai plus amplement l'ancienne théorie, qui est abandonnée aujourd'hui, lorsque j'en serai à l'histoire des sels haloïdes.

#### X. CARBONE.

On rencontre le carbone tant dans la nature organique que dans la nature inorganique. Dans le règne minéral, il constitue le

diamant, le graphite, l'antracite, le charbon de terre, etc. ; il entre comme partie constituante dans tous les minerais qui sont formés de carbonates terreux ou qui en contiennent. Il se trouve dans l'atmosphère sous forme d'acide carbonique, et entre comme un élément essentiel dans la composition de tous les corps organiques.

A l'état de pureté, c'est-à-dire, isolé de toute combinaison avec d'autres corps, le carbone se rencontre dans le diamant et le graphite ; il affecte, dans ces deux corps, deux états allotropiques différents, auxquels on peut joindre un troisième, celui dans lequel il se présente sous la forme de noir de fumée et de charbon de bois. Nous désignerons ces trois états allotropiques par les symboles  $C\alpha$ ,  $C\beta$  et  $C\gamma$ .

1. *Diamant*,  $C\alpha$ . Les diamants se rencontrent dans plusieurs contrées des deux Indes, principalement dans le royaume de Golconde, dans celui de Visapur, dans l'île de Bornéo et au Brésil. Son origine dans le règne minéral a été le sujet de nombreuses hypothèses. Jusqu'à présent on n'a trouvé le diamant que dans des couches peu consistantes formées de fragments de roches de formation toute récente ; là il se trouve mêlé avec différents minéraux provenant de roches plus anciennes, tels que la topaze, l'émeraude, le corindon, le rubis, l'or, le platine, etc. On a pensé qu'il était un produit de plantes antédiluviennes, ayant pris naissance par suite d'une réaction organique, qui avait déterminé le carbone cristallisé à se séparer dans cet état allotropique. On fut conduit à cette conjecture par une observation de *Brewster*, suivant laquelle les diamants réfractent la lumière autour d'une petite cavité qu'ils contiennent quelquefois, comme si leur masse avait été à cet endroit plus dense qu'ailleurs. De là on a conclu que le diamant avait été primitivement mou, et qu'il s'était durci peu à peu autour d'une bulle d'air emprisonnée dans la matière ; l'air aurait exercé une pression sur les particules de matière les plus proches, de manière à les rendre plus denses. *Petzholdt* a cru trouver dans les cendres provenant de la combustion des diamants des parties siliceuses, qui paraissaient offrir, sous le microscope composé, de l'analogie avec la structure cellulaire. Mais toutes ces données sont si peu certaines, qu'elles ne peuvent jeter aucune lumière sur l'origine des diamants. Jusqu'à présent, toutes les tentatives faites pour produire artificiellement cette forme allotro-

pique du carbone ont été vaines, et les renseignements sur des diamants obtenus par des moyens artificiels, avaient pour point de départ l'erreur ou l'imposture.

La plupart du temps le diamant se rencontre à l'état cristallin ; quelquefois il cristallise en octaèdres réguliers à faces planes et arêtes droites ; mais le plus ordinairement les faces sont convexes et circonscrites par trois arêtes courbes. Le nombre de ces faces peut s'élever de 8 à 48. Le diamant offre un clivage nettement marqué, appartenant au système régulier, et dont les joailliers savent très-bien tirer parti pour façonner le diamant avant de le tailler. Quelquefois le diamant se présente aussi à l'état amorphe, sous forme de grains opalins plus ou moins irréguliers, dépourvus de tout indice de clivage, et doués alors d'un degré extraordinaire de solidité. Tels qu'on les rencontre dans la nature, les diamants sont ordinairement recouverts d'une croûte opaque. Après qu'on a enlevé cette croûte par des moyens artificiels, ils sont d'une transparence parfaite. Ils sont le plus ordinairement sans couleur, mais quelquefois aussi jaunâtres, d'un jaune citrin, d'un brun clair, parfois roses, verts ou bleus, même d'un brun foncé et noir. Ce diamant est le plus dur de tous les corps connus : l'acier le mieux trempé ne le raye point. C'est à cette propriété que se rapporte son nom, tiré du grec *ἀδύμαστος*, *indomptable*. Sa densité est de 3,50 à 3,53. Sa chaleur spécifique est de 0,1192, d'après *de la Rive* et *Marcet*, et de 0,14687 d'après *Regnault*. Le diamant est non conducteur de la chaleur et de l'électricité, et devient électrique par le frottement. Il réfracte la lumière plus que ne fait aucun autre corps transparent ; et comme cette propriété appartient à beaucoup de corps combustibles, elle a suffi à *Newton* pour soupçonner la combustibilité du diamant. En 1694, l'Académie de Florence, à l'instigation du grand-duc Cosme III, exposa au foyer d'un grand miroir ardent des diamants, qui s'y consumèrent peu à peu. L'expérience ayant été répétée, soit dans des vaisseaux clos, soit à feu nu, on trouva que le diamant était détruit réellement par la combustion ; *Macquer* découvrit même, en 1771, que le diamant brûle avec une petite flamme ; enfin, *Lavoisier* prouva que, quand sa combustion a lieu dans le gaz oxygène, celui-ci se convertit en acide carbonique.

Le diamant est, comme tout carbone, parfaitement fixe, et n'éprouve aucun changement sous l'influence de la plus forte chaleur



qui nous soit connue, lorsqu'on le calcine dans des vaisseaux clos, bien garnis de charbon pulvérisé, ou dans des gaz qui ne contiennent point d'oxygène. Il brûle dans l'air atmosphérique et dans le gaz oxygène, mais il exige pour cela une température bien plus élevée que le charbon ordinaire de bois, et ne développe pas en brûlant autant de chaleur qu'il en faut pour entretenir sa combustion. C'est pourquoi, à l'air, il s'éteint en peu d'instant, après qu'on l'a retiré du feu ou du foyer du miroir ardent. Dans le gaz oxygène, au contraire, il continue à brûler, même lorsqu'il ne se trouve plus au foyer, et il ne laisse pas de résidu, si le gaz oxygène est en quantité suffisante. On remarque en même temps une légère turgescence à sa surface. Souvent on trouve à la surface des diamants qui ont brûlé pendant quelque temps et qui se sont ensuite éteints, une couche de graphite, ce qui prouve que pendant la combustion, une petite partie de C $\alpha$  a passé à l'état de C $\beta$ . Par des raisons faciles à concevoir, le diamant en poudre brûle beaucoup plus facilement que le diamant compacte; il brûle d'autant plus facilement que la poudre est plus fine. Lorsqu'on place cette poudre sur une feuille de platine chauffée par-dessous jusqu'au rouge, à l'aide du chalumeau, on voit qu'elle brûle avec une vive lumière, et disparaît entièrement en peu de minutes. *Petzholdt* assure que la couleur de la poudre n'est pas blanche, mais grise. La poudre de diamant sert à tailler les diamants; elle s'obtient en triturant des éclats de diamant dans des mortiers d'acier. Les molécules d'acier détachées du mortier et du pilon par l'effet du frottement, donnent à la poudre une couleur gris foncé. Lorsqu'on la fait bouillir avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique, l'acier se dissout, mais le résidu ne devient pas blanc; il conserve sa couleur grise, et ne la perd même pas par la calcination à l'air.

De tous les corps, le diamant a la plus grande valeur. On le taille pour l'employer comme objet d'ornement, et son prix s'élève en raison de son poids. A l'état non taillé, on s'en sert pour couper le verre. Toutes les pointes du diamant rayent le verre avec facilité; mais les angles seuls des cristaux naturels coupent le verre; car celui-ci se brise immédiatement au-dessous de la raie. *Wollaston* a fait voir que cet effet provient de ce que les angles des diamants bruts sont formés par la réunion de trois arêtes recourbées. Les angles d'un diamant taillé à arêtes droites rayent le

verre sans le fendre ; mais d'autres pierres dures, telles que la topaze et le rubis, taillées de manière à avoir les angles semblables à ceux du diamant brut, coupent également le verre, mais elles s'émousent facilement, ce qui n'arrive pas au diamant.

2. La modification C $\beta$  se rencontre toute formée dans la nature ; mais elle peut aussi être produite par l'art. A l'état naturel, elle est appelée *mine de plomb* ou *graphite*, et se trouve principalement dans les montagnes de formation primitive, dans le granit, le gneiss, le schiste micacé, ainsi que dans le calcaire primitif et le schiste argileux. C'est une masse d'un gris de plomb, douée de l'éclat métallique, d'une texture molle, et produisant des taches d'un gris de plomb. Elle forme, comme tout le monde sait, la partie essentielle de nos crayons. Le graphite le plus propre à cet usage se trouve à Borrowdale, en Angleterre, dans le schiste argileux. Quelquefois le graphite a une texture cristalline et lamelleuse, et forme des tables hexagones ; mais le plus souvent il est entièrement amorphe. Pendant longtemps on l'a regardé comme une combinaison de carbone avec une petite quantité de fer ; mais les minéraux qu'il renferme ne s'y trouvent qu'à l'état de mélange et en proportions variables, et sont étrangers à la composition du corps.

On peut obtenir artificiellement la modification C $\beta$  au moyen d'une fonte de fer sursaturée de charbon : elle s'en sépare avant que le fer fondu soit refroidi et complètement solidifié, en partie sous forme de grandes lames irrégulières qui s'élèvent à la surface, en partie sous forme de paillettes minces, qui, pendant la solidification, cristallisent dans l'intérieur de la fonte. Quand on traite la fonte par un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, le fer se dissout et le graphite reste ; mais il faut le faire bouillir pendant longtemps avec la liqueur acide pour le débarrasser de tout le fer.

b) On obtient encore la modification C $\beta$  en chauffant des charbons de terre, doués de la propriété de se ramollir par l'action de la chaleur, et en élevant la température à la fin jusqu'au rouge blanc, dans un espace où l'air a peu ou point d'accès. Cette modification du carbone reste alors sous forme de masses compactes poreuses, d'un éclat métallique ; c'est le *coak* des Anglais. Mais dans cet état elle est souillée par les corps non combustibles qui se trouvent mêlés au charbon de terre, c'est-à-dire, par les subs-

tances qui restent, sous forme de cendres, après la combustion du charbon de terre.

c) En carbonisant d'autres corps qui se ramollissent et subissent une demi-fusion avant que les autres parties constituantes aient été volatilisées par la chaleur. Souvent on obtient cette modification du carbone très-belle et très-pure pendant la préparation du gaz d'éclairage : des gouttes d'une huile épaisse empyreumatique tombant toujours à la même place dans le vase distillatoire chauffé au rouge, sont carbonisées, en formant des stalactites grises d'un éclat métallique, qui représentent la modification du carbone  $C\beta$  dans son plus grand état de pureté. Au reste, toutes les fois qu'on expose du noir de fumée et du charbon de bois à une chaleur rouge intense, en s'y prenant de telle manière que ces corps brûlent, on les convertit en cette même modification allotropique, sans cependant leur communiquer plus d'éclat.

La modification du carbone  $C\beta$  a une densité inférieure à la modification  $C\alpha$ . La densité du graphite le plus pur varie entre 1,8 et 2,09. Mais sa chaleur spécifique est plus grande : *Regnault* l'a trouvée = 0,201 pour toutes les espèces qu'il a examinées. La modification  $C\beta$  du carbone conduit la chaleur à peu près comme les pierres, et elle conduit bien l'électricité ; elle brûle au moins aussi difficilement que  $C\alpha$ .

3. La modification  $C\gamma$  prend naissance lorsqu'on expose des corps organiques exempts de nitrogène et non volatils, dans des vaisseaux clos et munis d'issues pour les substances volatiles, à une douce chaleur rouge tant qu'il se dégage des matières volatiles. Il y a une différence marquée entre le charbon des substances qui fondent et le charbon de bois, qui ne fond pas ; mais cette différence n'est pas chimique ; elle est purement mécanique, et dépend de ce que le charbon de bois conserve la porosité, et en partie même la structure organique du bois.

Pour les usages de la chimie, on se procure du carbone  $C\gamma$  pur à l'aide du noir de fumée provenant d'une lampe à l'huile qui brûle dans une lanterne disposée de manière à donner accès à une quantité d'air à peine suffisante pour oxyder l'hydrogène de l'huile. Le carbone se sépare alors sous forme d'une fumée noire, que l'on recueille dans une cheminée appropriée. Pour être parfaitement sûr d'obtenir ce charbon à l'état de pureté, il faut brûler, dans la lampe, de l'huile de térébenthine ou de poix. Le noir de

fumée recueilli renferme encore des parties non carbonisées, produits d'une combustion incomplète, que l'on soumet à une carbonisation nouvelle, en tassant le noir de fumée dans un creuset, en couvrant celui-ci de son couvercle, et en le maintenant pendant longtemps à une douce chaleur rouge. On peut également le préparer au moyen du sucre pur, que l'on a dépouillé de toutes les matières non combustibles que le raffinage aurait pu y laisser, et par une nouvelle cristallisation dans l'alcool anhydre, saturée au point d'ébullition. Avant de soumettre le sucre à la carbonisation, on en brûle une petite partie dans un creuset de platine; s'il ne laisse pas de résidu, il est pur; dans le cas contraire, il faut le soumettre à de nouvelles cristallisations, jusqu'à ce qu'il ne donne plus de cendres par la calcination. Cela fait, on l'introduit dans un creuset de porcelaine, et on le fait fondre avec précaution, jusqu'à ce qu'on ne remarque plus de boursoufflement; après quoi on recouvre le creuset, et on le chauffe au rouge. Il faut le maintenir à cette température tant qu'il se dégage des matières volatiles. Lorsqu'on opère dans un creuset de platine, la couche de charbon placée le plus près du métal, contient ordinairement un peu de platine.

Le charbon de bois, quoique souvent employé à des expériences chimiques, ne peut être regardé comme du charbon pur, puisqu'il est sali de toutes les parties non combustibles qui restent, après la combustion du bois, sous forme de cendres.

Le charbon des corps nitrogénés renferme toujours du nitrogène à l'état de combinaison, dont on peut cependant le débarrasser en le chauffant dans un creuset d'argent avec du carbonate potassique, ou sodique, ou mieux encore avec le mélange plus fusible de ces deux carbonates alcalins; on reprend le résidu par l'eau bouillante, on le lave, et on le dessèche. Le nitrogène se combine alors avec une quantité plus faible de carbone, pour former un corps appelé cyanogène, qui s'unit à l'alcali, et se dissout avec lui dans l'eau. Le résidu est du carbone C<sub>γ</sub> exempt de nitrogène. On le désigne ordinairement sous le nom de charbon animal, ou de charbon de lessive de sang, parce qu'on l'obtient aussi à l'aide du sang desséché et carbonisé. Il est employé dans beaucoup d'opérations chimiques.

La modification C<sub>γ</sub> retient les dernières portions d'hydrogène avec tant d'opiniâtreté, que nous devons laisser indécis si, dans

cet état, le carbone représente réellement un état allotropique particulier, ou si, semblable au nitrure de carbone, il doit les propriétés qui le distinguent de C $\beta$  à une petite quantité d'hydrogène combiné avec lui. Il conduit moins bien l'électricité que la modification C $\beta$ , sans être cependant un corps non conducteur. Mais il est un des meilleurs corps non conducteurs de la chaleur; c'est pourquoi il est souvent employé en grand. Sa chaleur spécifique est supérieure à celle de C $\beta$ ; *Dulong et Petit* l'ont évaluée à 0,25, et *Regnault* à 0,2411. On peut en conclure que sa densité est moindre; mais elle n'a pu être jusqu'à présent exactement déterminée, en raison de la porosité de ce corps. C $\gamma$  s'enflamme très-facilement, et d'autant plus que la température à laquelle la carbonisation a eu lieu, avait été moins élevée. Plus, au contraire, la température de la carbonisation avait été élevée, plus il est difficile de brûler le charbon, et mieux aussi il conduit le calorique. Le charbon qui sort d'un haut fourneau par l'ouverture pratiquée pour l'écoulement des scories, et qui a, par conséquent, subi l'effet de la chaleur la plus forte du haut fourneau, s'éteint sur-le-champ. Il n'a pas changé d'aspect; mais en le prenant dans la main, on s'aperçoit qu'il est devenu plus pesant, et lorsqu'on s'en sert comme support pour échauffer ou fondre une substance au chalumeau, on reconnaît bientôt qu'il est impossible de produire une température plus élevée, et que le charbon devient en peu de temps si chaud, qu'on ne peut plus le tenir à la main. Cela tient à ce qu'il a passé à l'état C $\beta$ ; il lui manque seulement l'éclat que possède ce dernier.

Dans tous ses états allotropiques, le carbone est infusible et parfaitement réfractaire aux températures les plus élevées que nous puissions produire. L'atome du carbone pèse 75,12 (1). La den-

(1) Pendant longtemps, le nombre 76,438 avait été adopté pour le poids atomique du carbone. Ce nombre avait été déduit du poids spécifique du gaz acide carbonique, en admettant que ce gaz contenait un volume de gaz oxygène égal à son propre volume, et que l'excédant du poids de l'acide carbonique, comparé à un volume égal d'oxygène, devait être mis sur le compte du carbone. A cette époque, on ignorait encore que l'acide carbonique est un gaz coercible, et qu'il doit, par conséquent, subir de la part de l'atmosphère une certaine compression que n'éprouve pas le gaz oxygène permanent. L'évaluation du carbone conduisit donc à un nombre un peu trop élevé. *Dumas et Stass*, en déterminant le poids atomique du carbone par la combustion du diamant dans le gaz oxygène, l'ont trouvé tout juste = 75,0; ils ont cherché à démontrer que le poids atomique du carbone devait être un multiple par un nombre entier du poids atomique de l'hydrogène, qui, lorsqu'on le représente par 6,25, se trouve être  $\frac{1}{4}$  de 75.

sité du carbone, supposée à l'état de vapeur et telle qu'elle se trouve dans les combinaisons gazeiformes, est  $\approx 0,83048$ . Le carbone se combine en un nombre d'atomes très-variable. Probablement les différences de propriétés qu'offrent les nombreuses combinaisons de carbone (dont une grande quantité existe dans la nature organique à l'état isomérique, au point que pour la même formule de combinaison, on en trouve 3, 4, 6 et plus) ne dépendent pas seulement d'un groupement différent des atomes simples, mais aussi des formes allotropiques différentes sous lesquelles le carbone peut y être contenu. Mais c'est là une de ces questions qui ne sauraient être décidées par l'expérience.

J'ai maintenant à décrire deux propriétés particulières du carbone, que ne partage aucun des corps simples précédemment décrits, savoir, la faculté qu'il a de précipiter plusieurs substances de leurs dissolutions, en y laissant d'autres sans les séparer; la propriété qu'il a d'absorber les gaz et de les condenser, sans se combiner avec eux.

1. *La propriété de précipiter les corps dissous* dépend de ce que le charbon est doué, par la voie humide, d'une espèce d'affinité pour certains corps dissous, principalement pour des corps composés; ces corps se fixent à la surface du charbon, sans pénétrer dans son intérieur, à peu près comme dans l'art de la teinture les couleurs se fixent à la surface des fils d'un tissu, sans pénétrer les fibres dont les fils se composent. La combinaison formée à la surface du charbon conserve toute sa continuité avec le reste, de sorte que quand le corps qui s'y trouve uni est enlevé par d'autres réactifs, la portion du charbon avec laquelle il s'était combiné, forme encore un ensemble continu avec les autres parties.

Plus le charbon, dont on aura pris un poids déterminé, est divisé, plus sa surface de combinaison est grande; d'où il suit que le charbon est d'autant plus actif, que la poudre à laquelle il a été réduit est plus fine. Cependant la modification  $C\gamma$  possède seule cette propriété; et même elle en est dépourvue quand elle a été préparée à l'aide de substances qui fondent avant de se carboniser, et qui n'ont pas été, avant la fusion, mêlées très-intimement avec des corps fusibles et solubles dans l'eau, ou avec des corps non fusibles, qui, pendant la carbonisation, empêchent les particules du charbon de se réunir en une masse compacte. Dans ce dernier état, le charbon peut être comparé à du platine forgé ou compacte

qui est dépourvu de l'action catalytique dont jouit le platine en éponge, ou le platine précipité par la voie humide.

L'expérience suivante peut servir à rendre sensible cette action du charbon. Lorsque, après avoir dissous de l'indigo, matière colorante végétale d'un bleu foncé, dans de l'acide sulfurique très-concentré, on étend cette dissolution d'eau, et qu'on la filtre, on obtient une liqueur d'un bleu très-foncé, qui doit sa couleur à une combinaison de l'indigo avec l'acide sulfurique, et qui contient en outre beaucoup d'acide sulfurique libre. Si l'on mêle cette liqueur avec une quantité suffisante de charbon en poudre fine, provenant d'un bois tel que le bois de bouleau, et qu'on fasse digérer le tout, la couleur bleue disparaît peu à peu et la liqueur devient incolore, ou elle prend une teinte jaunâtre, provenant d'autres substances dissoutes de l'indigo, qui ne sont pas précipitées par le charbon. Mais cette liqueur décolorée est encore acide comme auparavant; le charbon s'est donc uni à la combinaison bleue de la matière colorante avec l'acide sulfurique, tandis qu'il a laissé tout l'acide libre dans la liqueur, que l'on peut décanter, et dont on peut débarrasser le charbon par des lavages. La couche de combinaison bleue qui entoure chaque particule de charbon, est trop mince pour empêcher la couleur noire du charbon de luire à travers, de sorte que l'apparence de ce dernier corps n'est pas changée. La laine, les poils et la soie produisent dans la liqueur bleue le même effet que le charbon: la combinaison bleue se précipite sur ces substances; la liqueur perd sa couleur, mais elle ne perd pas l'acide sulfurique qu'elle contient. Ces substances, auparavant incolores, sont devenues bleues. C'est ainsi que dans l'art de la teinture, on teint les étoffes en bleu de Saxe.

Si l'on fait maintenant digérer le charbon ou la laine bleue avec une faible dissolution aqueuse d'un carbonate alcalin, par exemple, avec une solution de carbonate ammonique, c'est-à-dire, avec un sel doué d'une tendance à se combiner avec l'acide sulfurique de l'indigo, tendance plus forte que celle dont jouissent le charbon et la laine, cet acide se redissout et la liqueur reprend sa couleur bleue, tandis que le charbon ou la laine l'abandonnent et reprennent leur état primitif. Pendant cette action, les particules extérieures, qui avaient été unies à l'acide bleu, conservent leur cohérence avec les particules intérieures, qui n'avaient point été colorées. Le carbone  $C\gamma$  est, autant qu'on sache, le seul corps simple qui

exerce cette espèce d'affinité; mais plusieurs corps composés produisent aussi le même effet. Tels sont, par exemple, l'hydrate aluminique, le sulfure plombique préparé par la voie humide, etc., ainsi que je le ferai voir plus tard. Mais les substances qui peuvent être ainsi précipitées de leurs dissolutions, ne sont pas les mêmes pour chacun de ces corps; l'une est précipitée par tel corps, une autre par tel autre corps.

Cette propriété du charbon fut découverte par *Lowitz*, qui essaya d'en faire immédiatement l'application dans les arts, par exemple, pour dépouiller le salpêtre brut de sa matière colorante brune. Depuis lors, cette propriété a trouvé une application très-étendue dans le raffinage du sucre. *Bussy*, *Payen* et *Desfosses* se sont surtout efforcés à déterminer les circonstances dans lesquelles cette propriété du charbon peut être avantageusement mise à profit. Le charbon de bois entièrement carbonisé jouit de la propriété décolorante à un degré assez considérable. Le bois des arbres qui ne contiennent pas de sucès très-abondants, par exemple, le bois de bouleau, d'aune, de marseau, de tilleul, d'érable, de buis, etc., donnent un charbon très-propre à cet usage. Le bois, au contraire, des arbres qui, comme les pins, sont chargés de beaucoup de résine, ou dont la sève, comme celle des chênes, renferme une grande quantité d'acide tannique; enfin, le bois des arbres riches en matières qui fondent pendant la carbonisation, donnent un charbon beaucoup moins propre à servir de moyen décolorant. Le charbon animal, précédemment cité, exerce la plus forte action décolorante, quand il a été privé de nitrogène par la calcination avec un alcali, qu'on a ensuite enlevé par l'eau. Moins efficace que ce dernier charbon, mais plus que le charbon de bois, est celui qu'on obtient en brûlant des os dans des vases distillatoires, jusqu'à ce que toutes les parties volatiles soient chassées. On l'appelle *noir d'ivoire*; le carbone s'y trouve mêlé à une grande quantité de phosphate calcique qui le divise. On peut le débarrasser de ce sel par le moyen de l'acide chlorhydrique; mais alors son efficacité, sans disparaître tout à fait, diminue un peu. Les matières végétales donnent un très-bon charbon lorsque, avant de les carboniser, on a soin de les bien diviser et de les mêler avec la poudre de pierre ponce, de craie, de pierre à fusil, d'os calcinés ou autres semblables. Diverses espèces de lignite ou de houille ligneuse (bois fossile carbonisé), bien carbonisées dans des vases



clos, donnent un charbon supérieur à celui du bois; et l'on a trouvé qu'en réduisant 100 parties d'argile avec de l'eau en une bouillie avec laquelle on brasse 20 parties de goudron et 500 de charbon de terre finement pulvérisé, faisant sécher cette masse et la brûlant à l'abri du contact de l'air, on obtenait un charbon qui, pour sa qualité, se rapprochait presque du noir d'ivoire.

On n'a point encore examiné avec tout le soin nécessaire quelles sont les substances que le charbon sépare de leur dissolution dans l'eau, et quelles sont celles qu'il ne précipite point. On croyait, d'après les observations recueillies jusqu'à ce jour, qu'il agissait seulement sur les combinaisons d'origine organique, principalement sur les substances colorantes et odorantes, telles que le bois de Fernambouc, la cochenille, le tournesol, l'indigo (dissous dans l'acide sulfurique), la couleur rouge du vin, la couleur brune qui teint les dissolutions du salpêtre, du sucre et de l'acide succinique, les effluves fétides des corps en putréfaction, les huiles empyreumatiques, celle de l'eau-de-vie de grain, et diverses huiles volatiles végétales. Mais *Graham* a fait voir que cette propriété s'étend même à des corps inorganiques. Il a trouvé, par exemple, que le charbon précipite la chaux de l'eau de chaux, l'iode de sa dissolution dans l'iodure potassique, le nitrate plombique neutre, et tous les sous-sels métalliques sur lesquels il a opéré, de leurs dissolutions soit dans l'eau, soit dans un mélange de ce liquide avec l'ammoniaque, et que la précipitation se fait d'une manière tellement complète, qu'il ne reste plus rien dans la liqueur. Au contraire, l'acide arsénieux et plusieurs sels neutres ne sont pas précipités de leur dissolution aqueuse. Il serait d'autant plus important que l'on déterminât quels sont les corps, tant minéraux qu'organiques, qu'il est possible de précipiter par ce moyen, qu'on pourrait peut-être appliquer cette propriété du charbon dans l'analyse chimique.

On manque de règles certaines sur la manière dont il faut employer le charbon dans des vues pareilles. On a coutume de mêler le charbon avec la liqueur d'où il s'agit de précipiter une matière, ou de le faire digérer avec la liqueur, et même de le faire bouillir avec elle. Mais le même procédé qui est convenable dans un cas, peut être mauvais dans d'autres; et si dans certains cas la chaleur augmente l'affinité du charbon, elle augmentera dans d'autres celle de la liqueur; il peut donc arriver que le charbon abandonne,

par la digestion, les matières qu'il a absorbées à froid, ou qu'il en admette, au contraire, une plus grande quantité à chaud qu'à froid. Pour établir à ce sujet des préceptes certains, il faudrait faire des expériences exactes sur la manière dont se comporte le charbon avec tous les corps solubles, en employant leurs dissolutions dans l'eau, dans l'alcool, dans les menstrues acides ou alcalins. Ces expériences n'ont pas encore été faites.

En attendant, on doit à *Dumont* plusieurs règles pratiques pour l'emploi convenable du charbon. Il a construit, pour les raffineries de sucre, un filtre, au moyen duquel il paraît avoir atteint le plus haut degré d'action qu'on puisse attendre du charbon. On n'obtient point cet effet en mettant le charbon en contact avec la totalité du liquide à la fois, parce qu'alors le charbon et le liquide se partagent les substances à précipiter, et qu'il faut, en vertu de ce partage, employer de plus grandes quantités de charbon, pour donner la prépondérance à cet agent. C'est pourquoi *Dumont* prescrit de faire passer le liquide à travers une couche de charbon dont la hauteur soit plus grande que la largeur. Le charbon ne doit pas être trop divisé, parce qu'autrement il mettrait trop d'obstacle au passage du liquide; en revanche, il faut qu'il soit entassé dans un vaisseau convenable, et de telle sorte qu'aucune portion du liquide ne puisse passer à côté ou se frayer un canal particulier à travers la couche de charbon. A cet effet, le charbon doit être imbibé d'eau pure, ou mieux d'une petite quantité du liquide à filtrer; ensuite on le comprime à un point convenable, avant d'y verser le liquide à purifier. Quand celui-ci a passé clair, il en reste une certaine quantité dans le charbon; on peut l'expulser, pour ainsi dire, sans perte, et la recueillir de nouveau au moyen d'une quantité correspondante d'eau pure qu'on y verse avec précaution. Lorsqu'on ajoute plus d'eau, une portion de ce liquide passe à travers la couche de charbon et en extrait une partie de la substance qui s'y était déposée précédemment. Voici l'explication de ce fait: le charbon n'étant pas mêlé avec la totalité du liquide, on peut le regarder comme composé de couches dont la première se sature petit à petit, tandis que les couches inférieures n'ont encore rien absorbé; par conséquent, le liquide est à peu près purifié avant d'arriver en contact avec le charbon pur, qui dès lors lui enlève les dernières traces de matières précipitables. A mesure que l'opération avance, les couches inférieures se saturent à leur

tour, et il arrive un moment où elles ont également perdu la vertu de *déféquer complètement*. Mais, dans cet état, le charbon peut encore servir à purifier partiellement un liquide, qu'on fait passer ensuite à travers une nouvelle couche de charbon, pour l'obtenir parfaitement exempt de matières étrangères, et il est évident qu'alors il faut beaucoup moins de charbon frais que sans la purification partielle préalable. Voilà pourquoi il y a de l'avantage à imiter le filtre de *Dumont* dans les expériences chimiques. A cet effet on pourrait, après avoir lié un linge autour de l'ouverture inférieure d'un tube de verre large, introduire dans le tube une couche de charbon de lessive de sang plus ou moins épaisse, selon les circonstances, et humectée avec de l'eau pure, et verser dessus le liquide à purifier par le charbon, avec la précaution de n'en ajouter que peu à la fois. Le mieux est de se servir à cet effet d'un entonnoir particulier, dont le col soit large et long, et dont le bord inférieur soit recourbé, pour qu'on puisse lier avec facilité un linge autour de son embouchure. En général, il faut se rappeler, que plus la couche de charbon est élevée relativement à son diamètre, mieux elle opère la purification, et plus le liquide met de temps à la traverser.

Quelquefois l'affinité du charbon pour des matières dissoutes dans l'eau est tellement grande, qu'il s'empare des dernières traces de ces matières, n'importe de quelle manière on l'emploie. Parfois le charbon dépouille l'eau de certains corps, qu'il ne précipite pas d'un dissolvant acide ou alcalin.

Le charbon qui a déjà servi perd par là sa propriété, et la combustion ne la lui restitue point, parce que les matières avec lesquelles il s'était uni le convertissent, par l'action du feu, en charbon d'un éclat métallique. Mais il la recouvre quand préalablement on le mêle avec des matières inorganiques étrangères, principalement avec de la potasse, et qu'on le lave ensuite pour enlever l'alcali. On tire parti de cette propriété du charbon dans une foule de circonstances, principalement dans les opérations techniques en grand, par exemple, pour décolorer les dissolutions de sucre dans les raffineries, et pour débarrasser l'eau-de-vie de grain de l'huile volatile désagréable qui lui donne le goût de blé.

*Bussy* a tracé le tableau suivant de l'efficacité des divers charbons. Ces substances y sont comparées avec le noir d'ivoire, comme

étant l'espèce la plus faible de toutes, quoiqu'elle soit supérieure de plusieurs degrés au meilleur charbon de bois.

ESPECE DE CHARBON; QUANTITÉ de 1 gramme à 18 grains $\frac{1}{2}$ .	Décolore une dissolution d'indigo, qui contient $\frac{1}{1000}$ de son poids d'indigo par litre (1).	Décolore un sirop composé d'une partie de sucre brut et de vingt parties d'eau par litre.	Décoloration relative de l'indigo.	Décoloration relative du sirop.
Sang brûlé avec du carbonate potassique..	1,6	0,18	50	20
Sang brûlé avec de la craie.....	0,57	0,10	18	11
Sang brûlé avec du phosphate calcique. . .	0,38	0,09	12	10
Colle brûlée avec du carbonate potassique.	1,15	0,14	36	15,5
Blanc d'œuf brûlé avec la même substance.	1,08	0,14	34	15,5
Gluten brûlé avec la même substance.....	0,34	0,08	10,6	8,8
Charbon d'acétate potassique.....	0,18	0,04	5,6	4,4
Charbon de carbonate sodique, réduit par le phosphore.....	0,38	0,08	12	8,8
Noir de fumée non brûlé.....	0,128	0,03	4	3,3
Noir de fumée brûlé avec du carbonate potassique.....	0,55	0,09	15,2	10,6
Charbon d'os, après l'extraction de la terre des os par un acide et la combustion avec la potasse.....	1,45	0,18	45	20
Charbon d'os traité par un acide.....	0,06	0,015	1,87	1,6
Huile brûlée avec le phosphate calcique..	0,064	0,017	2	1,9
Cendre d'os (noir d'os tiré d'une fabrique de sel ammoniac).....	0,032	0,009	1	1

Cette table fait voir que l'efficacité relative du charbon n'est pas la même pour toutes les substances.

On met à profit cette propriété pour rendre potable une eau corrompue et de mauvaise qualité. Quand on conserve de l'eau mêlée avec de la poudre de charbon, elle ne se putréfie pas, ou du moins elle ne se putréfie que fort rarement. C'est pourquoi on se sert aujourd'hui, avec un grand avantage, pour conserver l'eau sur mer, de tonneaux qui ont été bien charbonnés en dedans avant d'être reliés. Cette heureuse découverte est due à *Berthollet*.

(1) Pour faire ces expériences on a mis un gramme de charbon dans un petit matras de verre, et on y a versé peu à peu, par petites quantités à la fois, la liqueur tiède qu'on voulait examiner; puis on a bien agité le mélange, et l'on a continué de même jusqu'à ce que la couleur cessât de disparaître.

Ici le charbon semble prévenir la putréfaction, ou l'arrêter, plutôt que rétablir peu à peu, dans sa pureté primitive, ce qui se trouve déjà gâté.

Cette propriété qu'a le charbon d'absorber diverses substances formées par la putréfaction, permet de l'employer avec avantage pour prévenir la putréfaction des matières organiques. On a, par exemple, enfermé de la viande dans des vaisseaux bien clos, entre deux couches épaisses de charbon pulvérisé, et on l'a laissée, dans cet état, pendant plusieurs mois, à une température de  $+ 10$  degrés; lorsqu'on la retira, on la trouva parfaitement bien conservée, et ce fut seulement après plusieurs jours d'exposition à l'air, qu'elle commença à se putréfier. On utilise fréquemment cette propriété du charbon, dans l'économie domestique, pour la conservation des substances animales.

2° *De la propriété qu'ont le charbon de bois, et les corps poreux en général, de condenser jusqu'à un certain degré les gaz dans leurs pores.*

Lorsqu'on laisse refroidir du charbon en ignition dans un vase hermétiquement fermé, ou qu'on le plonge dans le mercure, tandis qu'il est rouge encore, il acquiert la propriété d'absorber le gaz dans lequel on l'introduit ensuite, et ordinairement d'en condenser plusieurs fois son volume. Cette propriété, découverte par *Fontana*, fut constatée ensuite par *Roupe*, *Morrozo* et *Norden*; mais, dans ces derniers temps seulement, *Saussure* en a trouvé la cause.

*Saussure* fit ses expériences sur du charbon de bois de buis, qu'il éteignit sous du mercure, après l'avoir fait fortement rougir; plongé ensuite dans divers gaz à  $+ 12$  degrés, et sous une pression de 26,895, ce charbon en absorbait autant de fois son propre volume que l'indiquent les nombres placés à la suite du nom de ces gaz, savoir: l'ammoniaque gazeuse, 90; le gaz acide chlorhydrique, 85; le gaz acide sulfureux, 65; le gaz sulfide hydrique, 55; le gaz oxyde nitreux, 40; le gaz acide carbonique, 35; le gaz carbure hydrique au maximum, 35; le gaz oxyde carbonique, 9,42; le gaz oxygène, 9,25; le gaz nitrogène, 7,5; le gaz hydrogène, 1,75. Il absorbait 38 fois son volume de gaz oxyde nitrique, mais le décomposait en partie. Au bout de vingt-quatre à trente-six heures, toute absorption cesse, excepté dans le gaz oxygène, qui est absorbé continuellement, quoiqu'en proportion décroissante,

avec formation de gaz acide carbonique, que le charbon retient dans ses pores. Cependant, l'absorption de ce gaz ne va pas, dans le cours d'une année entière, au delà de quatorze fois environ son volume du charbon.

Quand le charbon est pénétré d'humidité, sa faculté d'absorber des gaz diminue considérablement, de manière qu'il ne peut plus alors absorber la moitié autant qu'auparavant. Lorsqu'on verse de l'eau sur du charbon saturé de gaz, il en laisse échapper une partie. Le charbon exhale 17 volumes de gaz acide carbonique, et n'en retient que 18; il laisse partir  $3\frac{1}{4}$  volumes de gaz oxygène,  $6\frac{1}{2}$  de gaz nitrogène,  $1\frac{1}{10}$  de gaz hydrogène, et conserve le reste. Pendant que l'absorption de ces gaz s'opère, leur condensation produit de la chaleur, et le thermomètre monte de quelques degrés. Ce phénomène est d'autant plus sensible que l'absorption a lieu d'une manière plus rapide et plus énergique. Si l'on porte le charbon sous le récipient de la machine pneumatique, il rend le gaz dont il s'était emparé, en produisant du froid; on peut tellement priver d'air un charbon commun, par ce procédé, qu'introduit ensuite dans un gaz quelconque, il en absorbe presque autant que si on l'avait fait rougir.

Les gaz absorbés peuvent être expulsés du charbon par la chaleur, et leur séjour dans la masse charbonnense ne leur fait éprouver aucune altération. Dans une atmosphère plus raréfiée, le charbon absorbe moins en poids, mais plus en volume, quand on compare ensemble le volume du charbon et celui de l'air raréfié. Ainsi, par exemple, du charbon de buis absorba  $34\frac{1}{2}$  fois son volume de gaz acide carbonique, sous la pression de 27 pouces; et 69 fois sous une pression de  $9\frac{3}{4}$ . Cette propriété ne se rattache donc point à l'affinité chimique, et n'est qu'un phénomène purement mécanique; mais on ignore encore quelle est la force qui la produit.

La propriété d'absorber et de condenser les gaz dans ses pores n'appartient pas exclusivement au charbon. Elle lui est commune avec tous les corps poreux. Cependant, elle offre diverses modifications, en raison, non-seulement de la grandeur et du nombre des pores, mais encore de la composition chimique des corps poreux; en sorte que des substances hétérogènes, généralement parlant, absorbent des quantités différentes de gaz, et qu'en outre certains corps condensent certains gaz en proportions relatives

plus considérables que ne le font d'autres corps. Par exemple, le bois poreux condense plus d'hydrogène que les autres corps, en proportion de sa faculté absorbante générale. La grandeur des pores entre pour beaucoup dans la quantité de l'absorption. Des pores trop grands ou trop petits empêchent l'absorption d'avoir lieu : ainsi, le charbon de liège a des pores si grands, qu'il ne peut rien absorber ; le charbon de sapin a des pores plus grands que ceux du charbon de buis ; aussi absorbe-t-il à peine la moitié autant de gaz que ce dernier. La pulvérisation détruit une multitude de pores et diminue l'absorption.

Le graphite est si dense, qu'il ne condense rien. *Saussure* a trouvé que divers fossiles poreux, comme l'écume de mer, le schiste happant de Ménilmontant, l'asbeste, etc., plusieurs espèces de bois, les étoffes de laine et celles de soie, dont on a retiré l'air au moyen de la machine pneumatique, absorbent plusieurs fois leur volume de gaz, mais en condensent toutefois moins que le charbon de buis, et absorbent aussi des quantités relatives plus considérables d'un gaz que d'un autre.

Quand on met des corps poreux en contact avec plusieurs gaz mêlés ensemble, ceux-ci sont absorbés en raison composée de leur attraction pour ces corps. La meilleure manière de s'en convaincre consiste à introduire du charbon déjà saturé d'un gaz dans un autre gaz, qui pénètre entre ses molécules et en chasse une partie de celui qui s'y était précédemment introduit. Le volume du gaz chassé par un autre gaz varie et dépend du rapport dans lequel se trouvent les deux gaz avant l'absorption. Plus la quantité du gaz expulsif est considérable, plus aussi est grande celle de l'autre gaz qu'il fait sortir. Cependant, un gaz ne peut jamais en expulser totalement un autre. Certains gaz sont plus condensés quand ils se trouvent mêlés ensemble, que ne l'est chacun d'eux en particulier : tels sont, par exemple, les gaz hydrogène et oxygène, les gaz acide carbonique et oxygène. Mais en pareille circonstance, il ne s'opère pas même une combinaison partielle entre deux de ces gaz ; car l'oxygène et l'hydrogène, par exemple, peuvent être expulsés ensuite par la chaleur, sans laisser la moindre trace d'eau. Il faut néanmoins excepter les gaz sulfide hydrique et oxygène, qui, lorsqu'ils viennent à être absorbés ensemble par du charbon, forment de l'eau et déposent du soufre dans ce dernier, d'après les expériences de *Thénard*.

Il y a déjà longtemps qu'on sait que les corps poreux et pulvérisés ont la propriété d'absorber de l'humidité, même dans l'air sec. Le charbon en prend une très-grande quantité, et dans les expériences chimiques, il est souvent fort difficile de peser une masse poreuse rougie au feu, de manière qu'elle n'augmente pas de poids pendant la pesée même et dans l'air le plus sec. L'air contient de l'eau à l'état de gaz, que le corps poreux condense, et comme cette eau a une grande tendance à redevenir liquide, il s'en condense une quantité en poids beaucoup plus considérable que des gaz permanents. De même aussi l'expérience a constaté que le gaz de l'alcool et de l'éther est condensé en plus grandes proportions que ne l'est, par exemple, le gaz acide carbonique, qui appartient à la classe des gaz permanents.

Ces particularités servent à expliquer un phénomène observé depuis longtemps par les charbonniers, savoir, que le charbon exposé à l'air augmente de 10 à 20 pour 100 en poids. Son accroissement de poids dépend tant de l'air atmosphérique qu'il absorbe et condense dans ses pores, que du gaz aqueux qu'il absorbe en grande quantité dans l'air et condense également. Lorsqu'on fait chauffer ce charbon, il exhale de l'air et de l'eau; cependant, si on pousse la chaleur avec rapidité, ces deux dernières substances se décomposent facilement; de sorte que le produit qu'on obtient est un mélange de gaz acide carbonique, de carbure tétrahydrique, d'oxyde carbonique et de nitrogène. Cette action du charbon, tant sur l'air que sur la vapeur d'eau, fournit encore le moyen d'expliquer pourquoi, lorsqu'on pulvérise le charbon immédiatement après la calcination au rouge, c'est-à-dire, avant l'accomplissement de l'absorption, et qu'on laisse ensuite celle-ci s'opérer, la poudre charbonneuse s'échauffe si fortement, qu'elle s'allume, ainsi qu'on a quelquefois eu l'occasion de l'observer dans les fabriques de poudre, sur de grandes masses de charbon, sur quatre-vingts à cent livres, par exemple, après six à dix heures de repos. Mais le phénomène n'a jamais lieu, lorsque, avant de pulvériser le charbon, on l'a exposé pendant quelques jours à l'air et que l'absorption a pu s'achever.

Le carbone a pour l'*oxygène* une affinité qui l'emporte sur celle de la plupart des autres corps combustibles. Mais cette affinité n'agit point à la température ordinaire de l'air; elle ne se manifeste qu'à la chaleur rouge. Cependant, l'inflammabilité du char-



bon varie beaucoup suivant la température à laquelle la carbonisation a été opérée. Plus la chaleur a été faible en ce moment, plus aussi le charbon prend feu facilement; et quand la carbonisation a été faite avec un soin particulier, à la température la plus basse possible, sur du bois très-jeune, le charbon que l'on obtient est susceptible de s'enflammer même avant de rougir, et il continue ensuite de brûler spontanément, quoiqu'en morceaux isolés, tandis que le charbon brillant retiré de substances organiques fondues, le coak et le charbon de bois fortement calciné sont difficiles à allumer, et ne peuvent continuer à brûler qu'autant qu'ils se trouvent en masse, parce qu'alors les morceaux s'échauffent réciproquement. Si, au contraire, le charbon est très-divisé et mêlé avec un autre corps moins combustible que lui, il devient, d'après les expériences de *Wahler*, beaucoup plus combustible qu'il ne l'est à l'état de pureté, et susceptible de s'enflammer à des températures bien au-dessous de la chaleur rouge (1). Considérée d'une manière générale, cette inflammabilité paraît être de la même nature que celle qui a lieu quand les corps gazeux entrent en contact avec du platine et s'enflamment, soit à la température ordinaire de l'air, soit à un degré de chaleur moins élevé que celui dont ils ont besoin pour prendre feu en d'autres circonstances; et cette propriété appartient vraisemblablement à tous les corps combustibles, quel que soit leur état d'agrégation. La grande affinité du carbone pour l'oxygène, et la circonstance que ses combinaisons avec ce corps sont gazeuses, le rendent plus propre qu'aucun autre corps à soustraire l'oxygène aux oxydes métalliques, et à les rétablir dans leur état combustible ou métallique.

La quantité de calorique que le charbon dégage en brûlant, suffit, d'après les expériences de *Despretz*, pour fondre, à la température de zéro, une quantité de glace équivalente à 105,066 fois le poids du charbon employé. En comparant cette chaleur avec celle

(1) *Wahler* mêla très-exactement de la râpure de liège, dans une expérience, avec du chlorure ammonico-platinique, dans une autre, avec du vert-de-gris, et fit rougir le mélange dans un vase clos; le charbon refroidi ne s'enflammait point, il est vrai, à la température ordinaire de l'atmosphère, mais il suffisait de le chauffer un peu dans un vase ouvert, sur la lampe à esprit-de-vin, pour qu'il s'enflammât, et il continuait ensuite à brûler de lui-même. A cette température, le charbon ordinaire de liège ne s'enflammait pas, et s'éteignait après avoir été mis en ignition sur un point par le contact immédiat d'une flamme. Le charbon qui reste après la calcination du tartrate antimonic-ammonique dans des vaisseaux clos, se comporte de la même manière.

qui se dégage pendant la combustion de l'hydrogène, on trouve que ce dernier, à poids égal, a dégagé trois fois autant de chaleur que le premier. Mais lorsqu'on établit la comparaison entre les quantités de chaleur que ces deux corps dégagent, en transformant la même quantité d'oxygène en acide carbonique ou en eau, on ne trouve aucune différence; car 1 atome de carbone, pesant environ douze fois autant que 1 atome d'hydrogène, se combine avec 2 atomes d'oxygène pour produire de l'acide carbonique, tandis que 2 atomes d'hydrogène n'ont besoin que de 1 atome d'oxygène pour donner naissance à de l'eau. Cependant, dans d'autres expériences, les quantités de chaleur dégagée ne se sont pas trouvées les mêmes. Ainsi, *Dulong* a constaté que la chaleur qui se dégage pendant la combustion de 1 atome d'hydrogène étant exprimée par le nombre 3,102, le nombre relatif représentant la quantité de chaleur dégagée pendant la transformation de 1 atome de carbone en acide carbonique, est  $\approx 7,858$ . Mais l'atome d'hydrogène n'absorbe que  $\frac{1}{4}$  de l'oxygène qui se combine avec le carbone; l'atome de l'hydrogène dégagerait donc  $\frac{7,858}{4} = 1,9645$  de chaleur, tandis qu'il en a dégagé 1  $\frac{1}{2}$  fois autant. En prenant en considération les causes du dégagement de chaleur, on voit que ce dégagement provient de deux sources différentes. En effet, la chaleur peut avoir pour source, d'un côté, la combinaison chimique, et de l'autre, le changement opéré dans la chaleur latente des parties constituantes. Si donc il existe des équivalents déterminés, qui expriment la chaleur produite par la combinaison chimique, on ne peut les obtenir, dans les expériences entreprises à cet égard, qu'en tenant compte du changement qu'éprouve la chaleur latente des corps combinés. Dans les exemples cités, le gaz hydrogène et le gaz oxygène se condensent en eau. La chaleur qui se dégage est la somme de la chaleur fournie par la combinaison chimique, et de la chaleur latente que les gaz ont abandonnée. Lorsqu'au contraire le carbone est transformé par la combustion en acide carbonique, la chaleur dégagée est le résultat de la combinaison, moins la quantité que le carbone a rendue latente en passant à l'état de gaz acide carbonique, et plus cette autre quantité qui est mise en liberté, quand le carbone à l'état gazeiforme occupe une partie de l'espace du gaz oxygène. De plus, il faut faire une correction pour la chaleur absorbée ou dégagée, quand la chaleur spécifique des gaz varie. Dans l'exemple cité, il

y a absorption de chaleur, parce que la chaleur spécifique du gaz acide carbonique est plus grande que celle du gaz oxygène. Il résulte de là, que lors même que la chaleur de combinaison serait la même pendant la formation de l'eau et pendant la production de l'acide carbonique, la chaleur dégagée dans les deux cas ne pourrait pas l'être; mais la même quantité varierait, en raison de circonstances accessoires.

Quoique le charbon, dans ses différents états allotropiques, développe à peu près la même chaleur, lors de sa transformation en acide carbonique, puisque les différences de chaleur spécifique qu'il peut offrir dans ces états sont sans doute trop faibles pour être prises en considération, il n'en résulte pas que chaque espèce de charbon produise, en brûlant, une température également élevée. La différence tient à l'étendue de l'espace dans lequel se répand le calorique mis en liberté, et à la rapidité de la combustion, c'est-à-dire, à la quantité de calorique qui se dégage sur chaque point dans un temps donné. C'est là ce qui fait que les charbons denses élèvent davantage la température, car ils occupent moins d'espace. Voilà aussi pourquoi l'action de souffler le feu augmente la chaleur, parce qu'elle accélère la combustion.

Le carbone se combine avec l'oxygène dans différentes proportions, dont quelques-unes s'écartent entièrement de la manière dont se comportent d'autres corps combustibles. La plupart des composés formés d'après ces dernières proportions, appartiennent aux produits de la destruction de corps organisés. Je ne m'arrêterai dans ce moment que sur les combinaisons du carbone et de l'oxygène qui sont analogues aux oxydes d'autres métalloïdes.

La première et la dernière de ces combinaisons se forment par l'effet de la combustion du charbon, la quantité d'oxygène étant insuffisante dans le premier cas et en excès dans l'autre. Toutes les deux affectent la forme de gaz, et elles sont appelées, la première, *gaz oxyde carbonique*, la seconde, *gaz acide carbonique*. Lorsqu'un volume donné de gaz oxygène se convertit en gaz oxyde carbonique, il se double, tandis qu'il ne change pas quand sa conversion a lieu en gaz acide carbonique. La réunion de deux volumes de gaz oxyde carbonique avec un volume d'oxygène produit du gaz acide carbonique; mais de ces trois volumes il en disparaît un, et le volume du gaz acide devient égal à celui du gaz oxyde. *Dulong* a trouvé que la chaleur qui se dégage lorsqu'un nombre

d'atomes déterminé de gaz oxyde carbonique se transforme par la combustion en gaz acide carbonique, est à la chaleur qui se dégage, quand un même nombre d'atomes de carbone solide passe à l'état de gaz acide carbonique, comme 6,260 : 7,858. Relativement à ce résultat, *Ebelmen* a fait observer que la différence entre ces deux nombres = 1,598, représente la chaleur développée lors de la conversion d'un même nombre d'atomes de carbone en gaz oxyde carbonique. Ce nombre est presque  $\frac{1}{4}$  de 6,260, et  $\frac{1}{6}$  de 7,858 ; il s'ensuit que le carbone solide produit, en passant, par suite de la combustion, à l'état de gaz acide carbonique, cinq fois autant de chaleur que lorsqu'il est converti en gaz oxyde carbonique. En tenant compte, comme nous l'avons dit, des différents facteurs, on arrive à ce résultat, que lorsque 1 atome de carbone se combine avec 1 atome de gaz oxygène pour donner naissance à du gaz oxyde carbonique, en volume double de celui du gaz oxygène, un de ces volumes doit être du carbone gazeiforme ayant rendu latente une certaine quantité de chaleur, quantité qui, si elle était connue, devrait être ajoutée à celle trouvée par l'expérience, pour conduire au nombre qui exprime la quantité de chaleur produite par la combinaison. L'expérience donne par conséquent une quantité de chaleur inférieure à celle dégagée pendant la combustion. Lorsqu'au contraire le gaz oxyde carbonique se combine avec le gaz oxygène, en donnant naissance à du gaz acide carbonique, 2 volumes du premier s'unissent à 1 volume du dernier, et ces 3 volumes donnent 2 volumes de gaz acide carbonique. Dans ce cas donc, la chaleur de 1 volume de gaz s'est dégagée et ajoutée à celle produite par la combinaison. Il paraît suivre de là que, lors de la conversion du carbone en gaz acide carbonique par la combustion, il se dégage moins de chaleur que par la combinaison, tandis que pendant la transformation du gaz oxyde en gaz acide carbonique, à l'aide de la combustion, il s'en développe une quantité supérieure à celle que produit la combinaison chimique. De ce qui précède, il résulte aussi que, lorsque le gaz acide carbonique se combine avec une plus grande quantité de carbone, pour passer à l'état de gaz oxyde carbonique, en occupant un volume double, une certaine quantité de chaleur doit devenir libre, et produire une perte de calorique correspondant au nombre relatif 2,331 (1). D'après cela, nous présumons

(1) Il est à remarquer que si ce nombre 2,331 exprime la chaleur devenue latente,

que, dans le gaz oxyde carbonique, un volume de gaz oxygène se trouve combiné avec un volume de carbone gazeux, parce que le gaz contient la moitié de son volume de chacun d'eux, et que le gaz acide carbonique résulte de la combinaison d'un volume de carbone gazeux avec deux volumes de gaz oxygène. De cette manière, nous avons trouvé un moyen d'apprendre à connaître le poids relatif d'un volume de carbone gazeux, quoique le carbone ne puisse être ni fondu ni volatilisé. La combinaison de carbone et d'oxygène, intermédiaire entre le gaz oxyde et le gaz acide carbonique, est appelée *acide oxalique*. On ne la rencontre que dans le règne organique; on peut aussi la produire avec des substances organiques, mais non pas la former de toutes pièces avec ses éléments: deux volumes de carbone s'y trouvent combinés avec trois volumes d'oxygène. Dans la chimie organique, je parlerai de plusieurs autres acides composés de carbone et d'oxygène, savoir, des acides *mellitique*, *croconique*, *rhodizonique* et *mésoxalique*, qui tous contiennent, pour 1 atome, plus de 2 atomes de carbone.

*Carbure d'hydrogène.* Le carbone peut s'unir à l'hydrogène dans un grand nombre de proportions différentes, dont la plupart appartiennent aux corps organiques et constituent des composés huileux volatils, comme, par exemple, l'huile solide de rose, l'huile de naphte, diverses huiles volatiles qui se forment dans la distillation sèche des substances organiques et d'autres matières, que je décrirai dans la chimie organique. Il ne sera question ici que de trois combinaisons, qui toutes trois sont gazeuses, et qui, quoiqu'elles soient des produits de la décomposition de corps organiques, appartiennent, par leur composition simple, à la nature inorganique.

1° *Carbure tétrahydrique* (gaz hydrogène carboné au minimum).

par le passage de 1 atome de carbone à l'état gazeux, et que, chose probable, la quantité de chaleur mise en liberté pendant que 1 atome de gaz oxygène perd sa forme gazeuse, soit la même, la chaleur de combinaison développée par la conversion de 1 atome de carbone + 1 atome d'oxygène en oxyde carbonique, sera  $= 1,598 + 2,331 = 3,929$ , et que, lorsque 1 atome de carbone se combine avec 2 atomes de gaz oxygène, le passage du carbone à l'état de gaz rend certainement latente une certaine quantité de chaleur, qui toutefois se trouve exactement compensée par la chaleur latente que 1 atome de gaz oxygène met en liberté en perdant son volume; la quantité de chaleur 7,858 exprime donc avec exactitude la chaleur dégagée par la combinaison. Le nombre 7,858 est tout juste  $= 2 + 3,929$ , d'où l'on peut conclure que la chaleur de combinaison est la même pour chacun des 2 atomes d'oxygène avec lesquels le carbone s'unit.

Quand on distille certains corps organiques, il passe, indépendamment de l'eau et d'une huile empyreumatique, une quantité de gaz fétides, composés d'acide carbonique, de gaz carbure tétrahydrique et de gaz oxyde carbonique. Je parlerai de ces produits mélangés dans la chimie organique, lorsque je décrirai les corps provenant de la distillation sèche des composés organiques. Le gaz dont il est ici question se rencontre assez souvent dans la nature, où il forme un des produits de la destruction progressive des substances organiques. Il existe fréquemment à l'état comprimé dans les houillères, et pendant les mois d'été il se forme continuellement au fond des eaux stagnantes, par suite de la décomposition des matières végétales qui y subissent leur transformation. Lorsqu'on plonge un bâton jusqu'au fond d'une eau stagnante, on voit aussitôt s'élever à la surface une quantité considérable de bulles d'air, le bâton rompant l'obstacle qui s'opposait au dégagement de ces bulles. Ces bulles sont principalement composées de gaz carbure tétrahydrique. Il est facile de recueillir le gaz de la manière suivante : On renverse un flacon, dont le goulot est garni d'un large entonnoir, dans une eau stagnante, et on renne la vase avec un bâton; il s'élève des bulles qu'on recueille au moyen de l'entonnoir, et qui passent dans la bouteille. On continue de même en changeant souvent de place, jusqu'à ce que la bouteille soit remplie. Alors on agite le gaz avec de l'eau de chaux, pour le dépouiller de l'acide carbonique. Ordinairement il contient aussi un peu d'air atmosphérique.

D'après *Persoz*, on peut se procurer le carbure tétrahydrique à l'état de pureté par le procédé suivant : On mêle intimement 10  $\frac{2}{3}$  parties d'hydrate barytique fondu avec 10  $\frac{1}{3}$  parties d'acétate sodique anhydre; on chauffe le mélange dans une cornue munie d'un tube de dégagement (*voyez* pl. I, fig. 1), et on recueille le gaz sur l'eau ou le mercure; il importe que les quantités indiquées de sel et d'hydrate barytique soient exactement; car si l'on emploie le sel en trop grande proportion, on obtient des produits empyreumatiques, et lorsqu'il y a un excès d'hydrate, le gaz se trouve mêlé d'hydrogène. Si l'on emploie, au contraire, des quantités qui correspondent exactement à 1 atome de chaque corps à l'état sec, on n'obtient que du gaz tétrahydrique, et il reste dans la cornue un mélange de carbonates sodique et barytique.

Ce gaz n'a aucune odeur sensible lorsqu'il est exempt de corps

empyreumatiques. Sa chaleur spécifique n'a pas encore été déterminée. Son pouvoir réfringent est à celui de l'air : : 2,0927 : 1,000. Cent parties de ce gaz (en volume) exigent 200 parties de gaz oxygène pour leur entière combustion, et laissent pour résidu 100 parties de gaz acide carbonique, avec un peu d'eau. Ce gaz est composé, par conséquent, de 75,06 parties de carbone, 24,94 d'hydrogène, ou d'un volume de carbone gazeux et de quatre volumes de gaz hydrogène, condensés à la moitié du volume de ce dernier, ou aux  $\frac{2}{5}$  du volume total des gaz, de manière que de cinq volumes simples, il n'en résulte pas plus de deux de la combinaison. En calculant d'après ces résultats la densité de ce gaz, on arrive au nombre 0,55284; par l'expérience directe on l'a trouvé = 0,5589; ce qui confirme d'une manière très-satisfaisante les données précédentes sur sa composition. Son symbole est  $M = H^2C$ , et son poids atomique = 100,08. Il brûle avec une faible flamme bleue, qui n'éclaire pas. Des commotions électriques répétées le décomposent : il dépose alors son carbone, et finalement laisse un volume double de gaz hydrogène. La même décomposition a lieu quand on fait passer et repasser plusieurs fois le gaz à travers un tube fortement rougi au feu. Il se dissout dans l'eau avec peine : 14 pouces cubes d'eau n'en absorbent qu'un seul pouce cube. Il ne se combine ni avec les alcalis, ni avec les terres; il ne précipite pas les sels métalliques, et ne jouit d'aucune propriété des acides.

Le gaz carbure tétrahydrique est très-commun dans les mines de charbon de terre, dont les crevasses le renferment fréquemment dans un état de compression considérable. Lorsque les travailleurs approchent de ces crevasses, ils les ouvrent, et le gaz commence à s'échapper pour se mettre en équilibre avec l'atmosphère, ce qui peut quelquefois durer plusieurs semaines. Par lui-même, il n'a pas d'influence délétère sur la santé des ouvriers; mais quand il s'est mêlé avec l'air dans une certaine proportion, les lampes dont on se sert pour l'éclairage s'enflamment : il fait explosion avec violence, et tue les travailleurs. Cependant *Davy* a découvert un moyen de prévenir ces funestes accidents : ce moyen consiste à entourer la flamme de la lampe d'un tissu épais en fil de laiton. Si le gaz est détonant, il se fait bien une détonation dans l'intérieur du tissu de laiton; mais comme le gaz est refroidi par le métal, l'inflammation ne peut point se communiquer au gaz du dehors.

La description de cet appareil remarquable sera donnée à l'article *Lampe*, dans le dernier volume.

2° *Carbure dihydrique* (gaz oléfiant). On obtient ce gaz en mêlant ensemble une partie d'alcool (en poids) et quatre d'acide sulfurique concentré, dans une cornue à laquelle on a adapté un petit récipient dont la tubulure est munie d'un tube de dégagement servant à recueillir les produits. Le gaz se dégage aussitôt sous la forme de petites bulles, qui deviennent plus abondantes lorsqu'on chauffe doucement la masse. Le gaz se développe en grande quantité; mais il contient ordinairement du gaz acide sulfureux, dont on peut le débarrasser en l'agitant avec de l'eau de chaux, ou bien en le faisant passer, avant de le recueillir, à travers un mélange d'eau et de chaux éteinte (lait de chaux). D'après *Mitscherlich*, il faut, pour bien réussir dans la préparation de ce gaz, étendre l'acide sulfurique d'eau jusqu'à ce que son point d'ébullition soit descendu à  $+160^{\circ}$ . On l'introduit alors dans une cornue tubulée, disposée comme nous venons de le dire, et on le fait bouillir. La tubulure de la cornue porte un thermomètre dont la boule plonge dans l'acide, et en outre, un tube qui y plonge également. Dès que, par une ébullition prononcée, la température de l'acide a monté jusqu'à  $+165^{\circ}$ , on y fait arriver un jet très-mince d'alcool à 0,84, en ayant la précaution de ne pas en faire arriver trop à la fois, afin que le point d'ébullition se maintienne à  $+165^{\circ}$ , ou à une température approchante; car à  $+170^{\circ}$  et au-dessus, d'autres produits de décomposition prennent simultanément naissance. Il est en outre nécessaire que l'alcool ne contienne pas moins de 20 pour cent d'eau pour produire, à la température de  $+165^{\circ}$ , le résultat voulu. Dans cette expérience, l'acide sulfurique transforme l'alcool, par l'influence catalytique, en eau et en gaz carbure dihydrique; la liqueur ne se colore pas, et il ne passe dans le récipient que de l'eau et un peu d'alcool et d'éther, dont la condensation parfaite n'a lieu qu'autant qu'on refroidit fortement le récipient. Le gaz est recueilli à l'aide du tube de dégagement. En faisant l'histoire des différentes espèces d'éther, j'expliquerai la réaction qui se manifeste sous l'influence de l'acide sulfurique sur l'alcool, et par suite de laquelle le gaz se dégage. Je reviendrai sur ce composé, connu sous le nom d'élayle et de gaz élayle, lorsque je décrirai, dans la chimie organique, les produits de décomposition de l'alcool; je parlerai alors également des com-



binaisons que ce corps forme avec l'oxygène, le chlore, etc. Ici je me contenterai de citer ce qui concerne sa composition et ses propriétés comparativement au gaz précédent.

Le pouvoir réfringent du gaz carbure dihydrique est à celui de l'air comme 1,8186 : 1000. Sa chaleur spécifique, comparée à celle de l'air, est plus grande que celle d'aucun gaz décrit jusqu'à présent; elle est de 1,531, d'après *Dulong*, et de 1,555, d'après *de la Roche et Bérard*.

Quand on fait passer un courant de gaz carbure dihydrique dans l'air atmosphérique et qu'on l'allume, il brûle avec une flamme qui répand plus de clarté que celle d'aucune chandelle ou lampe, et l'on voit, par la ressemblance de cette flamme avec celle d'une bougie allumée, que c'est principalement sa formation dans la mèche de cette dernière, qui est cause de la clarté qu'elle répand, comme je le démontrerai plus au long dans la suite, lorsque j'expliquerai la combustion dans l'air atmosphérique.

C'est encore à la présence de ce gaz que les gaz d'éclairage doivent la propriété de brûler avec une flamme si riche en lumière; le mélange gazeux est d'autant plus propre à l'éclairage, qu'il renferme une quantité plus grande de gaz carbure dihydrique.

Si l'on mêle ce gaz avec trois fois son volume de gaz oxygène, et qu'on brûle le tout, on obtient un volume double de gaz acide carbonique, avec un peu d'eau. Mais cette augmentation du volume est accompagnée d'une explosion telle, que les plus forts tuyaux qu'on a pu employer jusqu'à présent à cet usage, ont été brisés avec violence. Aussi faut-il s'y prendre d'une autre manière quand on veut déterminer les produits de la combustion.

Le gaz carbure dihydrique est composé de 14,246 parties d'hydrogène et 85,754 de carbone. L'hydrogène s'y trouve combiné avec le double du charbon qui est uni avec lui dans le gaz précédent, c'est-à-dire, qu'il est composé d'un volume de carbone gazeux et de deux volumes de gaz hydrogène, ces trois volumes étant condensés en un seul. En partant de là pour calculer sa densité, on arrive au nombre 0,96808; par la pesée directe, *Th. de Saussure* l'a trouvée = 0,9852, différence qui tient probablement à la présence d'une petite quantité d'éther vaporisée avec le gaz, et difficile à éliminer entièrement. La formule de sa composition est HC, et son poids atomique = 87,6.

Le gaz oléfiant est, comme celui qui précède, décomposé par

des commotions électriques qui se succèdent rapidement : l'hydrogène se trouve mis à nu, le carbone précipité, et le volume du gaz doublé. Si l'on dirige dans l'air un courant de gaz sur du platine spongieux, il s'enflamme, d'après les expériences de *Thénard* et *Dulong*, quand la température du platine est portée à + 300 degrés. Il se dissout dans l'eau avec plus de facilité que le précédent; 100 pouces cubes d'eau en absorbent 15,3 de gaz. On peut le conserver longtemps sans qu'il éprouve d'altération. Les acides, les alcalis et le phosphore n'exercent pas d'action sur lui.

Lorsqu'on le fait passer à travers un tube incandescent, on obtient du gaz hydrogène, et il se dépose du charbon noir dans le tube. Si le tube qu'on lui fait traverser contient du soufre en fusion, celui-ci se dissout dans l'hydrogène, produit du gaz sulfide hydrique, et du charbon se précipite à la surface du soufre non dissous, qui en devient noir.

Ce gaz a reçu le nom technique d'*oléfiant*, à cause de la manière dont il agit sur le chlore, avec lequel il se condense en un liquide oléagineux, ou plutôt éthéré, qu'on appelle *éther chloré* (chlorure élaylique). Il se combine également avec le brome, d'où résulte un corps très-fusible, et avec l'iode, ce qui produit une substance solide et éthérée. Je décrirai ces composés, dans la chimie organique, à l'article *Éthers*.

3° *Carbure monohydrique*. D'après *Edmond Davy*, on obtient cette combinaison, qui jusqu'à présent n'a pas été suffisamment examinée, au moyen de la matière noire charbonneuse entraînée avec le potassium, pendant qu'on prépare ce métal en exposant à une violente chaleur rouge un mélange de charbon et de carbonate potassique. On recueille sur un filtre la substance charbonneuse noire, qui peut être facilement séparée du potassium par des lavages réitérés à l'huile de pétrole et par la décantation; on exprime cette huile, et on fait passer la substance noire à travers le mercure de la cuve pneumatique, sous une petite cloche de verre remplie de mercure recouvert d'une mince couche d'eau. Comme cette substance est une combinaison de potassium et de charbon, le potassium s'oxyde aux dépens de l'eau, et il se sépare du charbon, qui s'unit à l'hydrogène mis en liberté, et il se forme un gaz qui remplit peu à peu la cloche.

D'après *E. Davy*, ce gaz est incolore, et produit en brûlant une flamme plus brillante que celle formée par le gaz précédent. Mêlé

avec du chlore gazeux, il détone violemment, en produisant une flamme rougeâtre et une fumée noire de charbon. Sur le mercure, il se conserve sans altération. Pour brûler complètement, il exige  $2 \frac{1}{2}$  fois son volume de gaz oxygène, et donne un volume double du sien de gaz acide carbonique. Il est, par conséquent, formé de 1 volume de gaz hydrogène et de 1 volume de carbone gazeux, condensés en 1 volume. Sur 100 parties en poids, il contient 92,33 parties de carbone et 7,67 parties d'hydrogène. La formule de sa composition est  $\text{HC}^2$ , et son poids atomique 162,172.

*Nitrures de carbone.* Le carbone forme un grand nombre de combinaisons avec le nitrogène; mais la plupart d'entre elles appartiennent entièrement à la chimie organique.

Le carbone et le gaz nitrogène n'exercent l'un sur l'autre aucune action directe, quelle que soit la température à laquelle on essaye d'opérer leur combinaison; mais lorsqu'on expose un mélange d'alcali avec un excès de charbon chauffé au rouge blanc à l'action de l'air, le nitrogène de ce dernier est absorbé par le charbon: il en résulte du *cyanogène*, qui s'unit au radical de l'alcali pour former un sel. Lorsqu'on mêle du carbonate potassique avec du charbon exempt de nitrogène, par exemple, avec du charbon provenant de la combustion du sucre, qu'on en prend assez pour empêcher l'alcali d'entrer en fusion à la chaleur rouge, qu'on introduit le mélange dans un tube de porcelaine, sans l'entasser, ce qui s'opposerait au passage libre d'un gaz, et qu'on chauffe le tube jusqu'au rouge blanc, en y faisant passer en même temps du gaz nitrogène, on voit, dans le commencement de l'expérience, sortir du tube beaucoup plus de gaz qu'on n'en fait arriver; ceci provient de ce qu'une portion de carbone s'oxyde aux dépens de l'acide carbonique du carbonate potassique et se dégage sous forme de gaz oxyde carbonique, en laissant pour résidu un mélange de potasse anhydre et de charbon. Lorsque ce mélange se trouve en contact avec du gaz nitrogène, il se forme du cyanogène, pendant qu'il se dégage du gaz oxyde carbonique. En continuant l'expérience assez longtemps, on peut, par ce moyen, transformer en cyanure potassique une très-grande partie du carbonate employé; l'action est d'autant plus rapide et plus complète que la température est plus élevée. Après le refroidissement de la masse, on peut dissoudre le cyanure potassique au moyen de l'eau,

et séparer le cyanogène de la dissolution, comme je le ferai voir plus bas.

Ce pouvoir qu'a le charbon d'absorber du nitrogène, quand on le chauffe au rouge avec de la potasse, a été reconnu pour la première fois par *Desfosses*; mais on n'y eut pas égard, jusqu'à ce que *Thompson* remarqua qu'en calcinant du coke avec de l'alcali, on peut obtenir avantageusement du cyanure potassique, sans qu'il soit nécessaire d'employer du charbon de substances animales. Plus tard, *Fownes* a fait à ce sujet des expériences exactes qui ne laissent pas de doute sur cette propriété du charbon.

Le cyanogène qui prend ainsi naissance est, à l'état libre, un gaz d'une odeur pénétrante extrêmement forte. Il est composé de 1 volume de carbone gazeux et de 1 volume de gaz nitrogène, condensés en 1 volume. Dans ses rapports avec d'autres substances, le cyanogène imite les corps simples, et en raison de cette propriété, il appartient à la série du chlore, du brome et des autres corps halogènes. Plus bas je m'étendrai davantage sur le cyanogène.

*Nitruce de carbone.* Si l'on carbonise du sang, de la chair musculaire, du blanc d'œuf, et en général des substances animales, dans un appareil distillatoire, il reste un charbon qui est uni à une certaine quantité de nitrogène, et qu'il faut peut-être considérer comme un mélange de nitruce de carbone et de carbone, qu'on n'est pas encore parvenu à séparer. Ce charbon nitrogéné fournit, quand on le chauffe au rouge avec du carbonate potassique, du cyanure, qui peut être extrait à l'aide de l'eau. Chauffé à l'air libre, il brûle avec difficulté, et produit, aux dépens de l'humidité de l'air, du carbonate ammonique, qu'on peut reconnaître, parmi les produits de la combustion, à son odeur particulière. Si l'on verse de l'eau sur le charbon chaud et presque rouge encore, il se développe de l'ammoniaque en grande quantité.

*Sulfures de carbone.* Quand on fait passer des vapeurs de soufre sur du charbon exposé à une chaleur rouge intense, le soufre se combine facilement avec le carbone. Il se forme deux combinaisons, dont l'une, qui est volatile, distille, de sorte qu'on peut la condenser dans un appareil convenable. Elle appartient à la classe des sulfides, et peut, par conséquent, être désignée sous le nom de *sulfide carbonique*. Elle est composée de 1 atome de carbone et de 2 atomes de soufre, ou, sous forme de gaz, de 1 volume de

carbone gazeux et de 2 volumes de soufre également gazeux, condensés en 2 volumes. Sa densité, calculée à l'état de gaz, est de 2,648; *Gay-Lussac* l'a trouvée, par voie d'expérience, = 2,645. Cet accord entre l'expérience et le calcul confirme l'exactitude des densités calculées du carbone et du soufre à l'état de gaz. La préparation et les propriétés de ce corps seront décrites plus loin, à l'article *Sulfides*.

Le charbon qui a servi à la préparation du sulfide carbonique, contient en combinaison du soufre, qui ne peut être expulsé par la chaleur rouge, quand on opère à l'abri du contact de l'air. Mais lorsqu'on le mêle avec du salpêtre, et qu'on chauffe le mélange de manière qu'il brûle aux dépens du salpêtre, on trouve de l'acide sulfurique dans la masse saline qui reste. Cette combinaison n'a pas été l'objet de recherches exactes, de sorte qu'on ne connaît pas encore les quantités relatives de carbone et de soufre qu'elle renferme. D'après *Proust*, on l'obtient facilement en traitant la poudre à canon ordinaire par l'eau, qui en extrait le salpêtre, et en chauffant jusqu'au rouge dans une cornue le mélange intime de charbon et de soufre qui reste.

*Phosphure de carbone.* Lors de la préparation du phosphore, une partie du charbon employé à la décomposition de l'acide phosphorique, se combine avec du phosphore. Le composé qui en résulte n'est pas fusible comme le phosphore, et on se le procure en faisant passer à travers une peau de chamois, dans l'eau bouillante, le phosphore recueilli dans le récipient; ce qui reste dans la peau est du phosphure de carbone. Il contient encore un peu de phosphore en excès, dont on peut le débarrasser en le distillant à une douce chaleur; la matière qui reste au fond de la cornue est la combinaison, parfaitement saturée, de charbon et de phosphore. Cette combinaison a une couleur orangée foncée, ne luit pas dans l'obscurité, et n'éprouve aucune altération de la part de l'air, à la température ordinaire. Si on la fait rougir dans des vaisseaux clos, elle se décompose; du phosphore passe à la distillation, et il reste du charbon. Le phosphure de carbone s'enflamme à l'air, quand la température est élevée, brûle, et laisse un charbon entouré d'acide phosphorique. Ce corps mérite d'être examiné davantage.

*Chlorures de carbone.* Le charbon ne s'unit point au chlore par contact immédiat. Si l'on introduit du charbon chauffé, mais non

rouge, dans du gaz chlore recueilli sur l'eau, et par conséquent humide, il s'enflamme, avec production de gaz acide carbonique et de gaz acide chlorhydrique. Pendant longtemps on expliqua ce phénomène en disant que le chlore est réduit à l'état d'acide chlorhydrique (acide muriatique) par le charbon, et que celui-ci se convertit en acide carbonique aux dépens de l'excès d'oxygène du chlore; mais *Humphry Davy* a fait voir que la présence de l'eau était nécessaire à la réussite de l'opération, et que l'hydrogène de cette eau se portait sur le chlore, tandis que son oxygène s'unissait au carbone. En effet, du charbon en pleine ignition n'éprouve aucun changement dans le gaz chlore sec, à quelque température que ce soit. *Davy* fit décharger l'appareil électrique de deux mille couples de l'Institution royale de Londres, par le moyen de deux pointes de charbon, qui étaient mises en contact l'une avec l'autre dans du gaz chlore sec, et malgré la chaleur extrêmement intense à laquelle le charbon par là fut exposé, il ne subit pas la moindre altération, non plus que le chlore.

Mais les combinaisons du chlore avec le carbone peuvent être obtenues, soit à l'aide du sulfide carbonique, soit en traitant par un excès de chlore gazeux différentes combinaisons de chlore avec les radicaux composés de carbone et d'hydrogène; dans ce cas, une partie du chlore se combine avec l'hydrogène, en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique gazeux, tandis qu'une autre partie s'unit au chlorure, jusqu'à ce qu'il ne reste à la fin qu'une combinaison de carbone et de chlore. Ces combinaisons étant décomposées à des températures élevées, on peut ensuite préparer des degrés inférieurs à l'aide d'un degré de chloruration supérieur. Ce moyen d'obtenir les combinaisons du carbone avec le chlore a été découvert par *Faraday*, qui nous a fait connaître trois composés inférieurs du chlore avec le carbone; un quatrième, le plus élevé de tous, a été préparé pour la première fois par *Regnault*.

*a. Chloride carbonique.* On peut le préparer de différentes manières. 1° On mêle 1 volume de gaz carbure tétrahydrique sec avec 4 volumes, ou un peu plus, de chlore gazeux également sec, et on abandonne le mélange à lui-même. Il se forme alors peu à peu un liquide, qui se dépose sur la paroi inférieure et au fond du vase, tandis que la couleur du chlore disparaît peu à peu. Quand la réaction est accomplie, le gaz carbure tétrahydrique est détruit

et transformé en chlorure carbonique; et le volume du chlore se trouve remplacé par un volume pareil de gaz acide chlorhydrique, tandis que le volume du gaz carbure hydrique a disparu. 2° Pour obtenir le chlorure carbonique en quantité plus grande, on fait agir le chlore sur du chlorure éthylique (éther chlorhydrique), ou mieux encore sur du chlorure formylique (chloroforme), qui est une combinaison du radical de l'acide formique  $C^2H^2$  avec 3 équivalents de chlore, et dont la préparation sera décrite lorsque je parlerai des produits de décomposition de l'acide formique. Si les 2 atomes d'hydrogène se combinent avec 2 atomes de chlore en produisant de l'acide chlorhydrique, et que l'espace occupé par l'hydrogène soit remplacé dans la combinaison par 2 atomes de chlore, on obtient, pour 1 atome de chlorure formylique, 2 atomes de chlorure carbonique. Le chlorure formylique est versé dans une cornue tubulée, munie d'un petit récipient également tubulé et fortement refroidi. A l'aide d'un tube de verre passant par un bouchon adapté au col de la cornue et plongeant jusqu'au fond de la cornue, on fait arriver dans le chlorure formylique un courant de chlore gazeux, qui a préalablement passé à travers un tube chargé de chlorure calcique. Celui-ci absorbe lentement le chlore, tandis qu'il se forme du gaz acide chlorhydrique, qui se dégage avec le chlore non absorbé par un tube adapté à la tubulure du récipient. On chauffe doucement la cornue, jusqu'à ce que le chlorure formylique arrive à une légère ébullition, qui doit être maintenue. Si les vapeurs se condensent dans une atmosphère de chlore gazeux, l'action du chlore est considérablement facilitée; et quand le chlorure formylique a passé, il est déjà transformé en grande partie en chlorure carbonique, dont la proportion sera d'autant plus grande, que la distillation aura été plus lente à s'opérer. Le produit est cohobé à plusieurs reprises, et l'opération continuée de la même manière, jusqu'à ce que le gaz, sortant du tube dont le récipient est muni, ne répande plus la moindre fumée au contact de l'air. C'est alors une preuve qu'il ne se forme plus de gaz acide chlorhydrique, et que le chlorure formylique est entièrement transformé en chlorure carbonique. Ce dernier contient encore beaucoup de chlore qu'il a absorbé, et dont on le débarrasse en l'agitant dans une petite cornue avec un peu de mercure, qui s'empare du chlore libre; il suffit alors de distiller le chlorure pour l'avoir à l'état de pureté. 3° D'a-

près *Kolbe*, le moyen le plus avantageux d'obtenir ce corps est le suivant : On fait passer du chlore gazeux bien desséché à travers un flacon contenant du sulfide carbonique, corps qui, en raison de sa volatilité, s'évapore facilement à la température ordinaire dans le chlore. Par un second tube traversant le bouchon qui sert à fermer le flacon, le gaz saturé de sulfide carbonique est conduit dans un tube de porcelaine qui est placé dans un fourneau, et qu'on a rempli de petits fragments de porcelaine, pour augmenter les surfaces. On peut se servir à cet effet des appareils figurés pl. I, fig. 15 et 16, avec cette différence qu'on doit supprimer le récipient *f*, représenté dans la fig. 15. Quand le tube de porcelaine, que l'on entoure de charbons en ignition, est graduellement arrivé au rouge intense, on commence à dégager le chlore. A cette température élevée, le chlore réagit sur le sulfide carbonique, de manière à donner naissance à du chlorure de soufre et à du chlorure carbonique, qui se condensent à l'état de mélange et sous forme d'un liquide jaune rougeâtre dans le flacon D (fig. 16), convenablement refroidi et communiquant avec le tube de porcelaine. Par ce moyen, on peut préparer en très-peu de temps autant de chlorure carbonique qu'on désire, et sans qu'on ait besoin de chauffer le sulfide carbonique ; ce qu'on doit même éviter pour qu'aucune portion de ce sulfide n'échappe à la décomposition. — Le liquide rouge ainsi obtenu est mêlé, dans un vase à bouchon, avec une forte solution de potasse caustique, ou bien avec de l'hydrate calcique en bouillie (lait de chaux) ; on le laisse longtemps en contact avec ce lait de chaux, en remuant la masse de temps à autre. Le chlorure de soufre est alors décomposé par l'alcali, tandis que le chlorure carbonique reste sans subir d'altération, et peut, par la distillation, être facilement séparé de la masse. Si la température du tube de porcelaine n'avait pas été suffisamment élevée, ou que l'évaporation du sulfide carbonique eût été trop rapide, on obtiendrait du chlorure souillé de sulfide. Il est aussi mélangé avec les deux chlorures suivants.

Le chlorure carbonique est un liquide incolore, d'une odeur particulière et aromatique, mais âcre et piquante. Sa densité est 1,599. Il entre en ébullition à  $+78^{\circ}$ . Il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et l'éther. Sur 100 parties, il contient 7,821 parties de carbone et 92,179 parties de chlore, ce qui correspond à 1 atome de carbone et 2 équivalents de chlore =  $\text{CCl}_2$ . Sa com-



position est par conséquent analogue à celle de l'acide carbonique. Sous forme de gaz, il se compose de 1 volume de carbone gazeux et de 4 volumes de chlore, les 5 volumes étant condensés en 2 volumes. La densité du gaz, calculée d'après cette composition, est de 5,296; *Regnault* l'a trouvée, par des expériences directes, 5,3024. Son poids atomique est 960,42.

Le chlorure carbonique n'est décomposé ni par les alcalis caustiques, ni par les sulfures alcalins, dissous dans l'eau ou dans l'alcool. Quand on le fait passer à l'état de vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il abandonne une portion de son chlore, et passe à un degré inférieur de chloruration.

*b. Chlorure carbonique.* Ce corps se produit quand on fait réagir du chlore gazeux sur la combinaison de chlore et de carbure d'hydrogène connu sous le nom d'éther chloré (chlorure éthylique). Pour préparer ce liquide éthéré, on fait arriver ensemble, immédiatement de leurs vaisseaux de dégagement respectifs, du gaz oléfiant et du gaz chlore dans un flacon spacieux, où ils se condensent avec dégagement de chaleur. Dès qu'il s'est rassemblé une quantité suffisante de liquide dans le flacon, on enlève l'appareil qui dégage le gaz oléfiant, et on continue de faire arriver du chlore, jusqu'à ce que le flacon soit entièrement rempli de ce gaz, et qu'il ne contienne plus de gaz oléfiant. Cela fait, on bouche le flacon et on l'expose à la lumière du soleil. Peu à peu le gaz chlore perd sa couleur, parce qu'il se convertit entièrement en acide chlorhydrique. En même temps l'éther chloré se convertit en une substance solide, incolore et cristalline, qui est le chlorure carbonique. Cependant, cette transformation ne s'opère qu'avec lenteur, et elle exige une grande quantité de gaz chlore. Chaque fois que ce gaz s'est converti en gaz acide chlorhydrique, il faut en remplir de nouveau le flacon, après avoir enlevé l'acide chlorhydrique par l'addition d'un peu d'eau. On peut aussi faire passer un courant lent et non interrompu de gaz chlore par l'éther chloré, en laissant tout l'appareil exposé à la lumière directe du soleil. Du reste, l'action chimique des rayons solaires peut également être remplacée par la chaleur; car, suivant *Liebig*, on obtient le chlorure carbonique tout aussi facilement, sans avoir recours à l'action du soleil, quand on dirige du gaz chlore à travers l'éther chloré bouillant, tant qu'il se développe encore du gaz acide chlorhydrique. Par le refroidissement, surtout par l'application d'un

froid artificiel, le chlorure carboné se dépose en cristaux.

Pour débarrasser le chlorure carboné de l'acide chlorhydrique qui y adhère, on commence par le laver avec un peu d'eau, puis on le dissout dans de l'alcool, et on fait tomber la dissolution goutte à goutte dans de l'eau contenant un peu de potasse; il est précipité par là du liquide. On le lave encore dans de l'eau, on le presse fortement dans du papier joseph, et on le fait sécher.

Ce corps est sans couleur et presque sans saveur, mais il a une odeur aromatique, analogue à celle du camphre. Il s'écrase avec facilité. Sa densité est presque double de celle de l'eau. Il entre en fusion à  $+160$  degrés, et en ébullition à  $+180$ . Sa vapeur se condense en cristaux transparents, dont la forme primitive est un octaèdre. A l'état liquide, il est transparent et sans couleur. Il est difficile à brûler; mais quand on le met en contact avec du gaz oxygène, à la chaleur rouge, il brûle avec vivacité, et se convertit en gaz acide carbonique et gaz chlore. Dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, il brûle sans interruption, en répandant des vapeurs d'acide chlorhydrique, mais il s'éteint dès qu'on le retire de la flamme. Quand on le chauffe dans du gaz hydrogène, de manière qu'il se mêle sous forme de vapeurs avec ce gaz, et qu'on y fait alors passer l'étincelle électrique, il ne subit aucun changement; mais si l'on fait passer le mélange gazeux à travers un tube rougi au feu, on obtient du gaz acide chlorhydrique, et du charbon se dépose dans le tube. La chaux ou la baryte fortement chauffées absorbent le chlorure gazeux avec production de lumière, avec dégagement d'un mélange de gaz oxyde et de gaz acide carbonique, et formation de chlorures calcique et barytique. Du potassium chauffé dans le gaz du chlorure carboné brûle avec vivacité, en donnant naissance à du chlorure potassique et à un dépôt de charbon.

Le chlorure carboné se compose, en 100 parties, de 10,17 parties de carbone et de 89,83 parties de chlore, ce qui correspond à 2 atomes de carbone et 3 équivalents de chlore  $= C^2Cl^3$ . Sa composition est donc analogue à celle de l'acide oxalique. Son poids atomique est exprimé par le nombre 147,8,19. Sous forme de gaz, il se compose de 1 volume de carbone gazeux et de 3 volumes de chlore, condensés en 1 volume; d'après les expériences de *Regnault*, le gaz a une densité de 8,15, résultat qui s'accorde très-bien avec cette forte condensation. Mais *Regnault* a égale-

ment trouvé qu'en faisant passer de la vapeur de chlorure carbonique à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine ou de verre, et chauffé au rouge cerise faible, on obtient un dégagement de chlore et un chlorure carboné, qui se dépose du gaz sortant du tube, et présente le même aspect et la même forme cristalline que le chlorure carboné ordinaire; mais ce chlorure, à l'état de gaz, est moitié moins dense, ou  $\approx 4,082$ , d'après les expériences directes; de sorte que dans ce dernier les éléments constitutifs ont subi la condensation ordinaire de 4 à 2 volumes.

Le chlorure carboné ne se dissout qu'à un très-faible degré dans l'eau; mais il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles. La solution alcoolique n'est pas précipitée par le nitrate argentique. Il est aussi légèrement soluble dans l'acide nitrique, et sans subir de décomposition. Le sulfhydrate potassique et les solutions aqueuses des alcalis caustiques ne l'altèrent point; mais les sulfures alcalins dissous dans l'alcool le transforment en chlorure carboné. Quand on le distille après l'avoir mêlé avec du soufre, du phosphore ou de l'iode, il est décomposé: 1 atome de chlorure carboné donne 2 atomes de chlorure carboné et 1 atome d'une combinaison de soufre, de phosphore ou d'iode, avec le chlore.

*c. Chlorure carboné.* On l'obtient à l'aide du composé précédent par deux moyens: 1<sup>o</sup> par la décomposition à une température élevée; 2<sup>o</sup> par l'intervention d'un sulfure alcalin.

*Faraday* le prépara par le premier moyen, en faisant lentement passer le chlorure carboné à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge et chargé de fragments de porcelaine; ce tube communiquait avec un petit récipient tubulé, destiné à recevoir les substances volatiles, et portant à sa tubulure un tube mince et ouvert. Le chlore dégagé s'échappa par ce tube, et le chlorure carboné se condensa sous forme liquide dans le récipient, qui, à cet effet, était entouré d'un mélange d'eau et de glace. Une partie du produit condensé prit la forme de cristaux, que l'on débarrassa du chlorure liquide par la décantation. Ces cristaux peuvent être du chlorure carboné non décomposé, ou du chlorure carboné provenant de la décomposition d'une portion de chlorure carboné par la chaleur. La partie liquide se trouve saturée de chlore, qu'on enlève en introduisant le tout dans une cornue,

en l'agitant avec du mercure jusqu'à ce que le chlore se soit combiné avec ce dernier, et en distillant le chlorure à une température aussi basse que possible : le chlorure mercurique, et les portions de la combinaison cristallisée qu'il tient en dissolution, restent dans la cornue. On fait tomber une petite goutte du produit de la distillation sur un verre de montre, et on la laisse s'évaporer ; s'il ne reste rien de cristallin, le chlorure carbonique est pur ; dans le cas contraire, il faut le rectifier avec la plus grande précaution.

*Regnault* prépare le chlorure carbonique en dissolvant le chlorure carboné dans de l'alcool concentré, et versant dans cette solution, goutte à goutte, une solution alcoolique de sulfhydrate potassique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de sulfure hydrique. Le chlorure carbonique dépose alors du chlorure potassique sous forme d'une poudre blanche peu soluble dans l'alcool. On décante la liqueur claire, on la sépare par la distillation du sulfhydrate potassique en excès, et on mêle le produit de la distillation avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il ne s'en sépare plus rien. Le dépôt de chlorure ainsi obtenu se réunit au fond du vase sous forme d'un liquide incolore, et à l'état de pureté.

Le chlorure carbonique est liquide et transparent comme l'eau. Il ne conduit point l'électricité ; son pouvoir réfringent est 1,4875, et sa densité 1,6192. Il n'est pas solidifié par un froid de  $-18^{\circ}$ , et, d'après *Regnault*, il entre en ébullition à  $+122^{\circ}$ . *Faraday* a évalué le poids spécifique du chlorure carbonique à 1,5526, et son point d'ébullition sous l'eau entre  $+71^{\circ}$  et  $+72^{\circ}$ . Comme ces deux chimistes n'ont pas préparé le chlorure de la même manière, et que le chlorure carboné obtenu par différents procédés paraît constituer, ainsi que nous l'avons vu plus haut, deux états isomériques, le chlorure carbonique pourrait bien se trouver dans le même cas ; de sorte que les données différentes des deux chimistes seraient exactes, chacune pour la modification respective.

Le chlorure carbonique ne peut être enflammé dans l'air sec, ni même dans le gaz oxygène sec ; mais l'inflammation a lieu quand ces gaz sont humides, parce que l'eau est alors décomposée, et qu'il se forme de l'acide chlorhydrique. Pour cette raison aussi il prend feu quand on le tient dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin ; il y brûle avec une flamme jaune, brillante et fuligineuse, qui répand une forte fumée et une odeur de gaz acide chlorhydrique ; mais dès qu'on le retire de la flamme, il s'éteint.

Mêlé, sous forme de gaz, avec de l'eau, et chauffé au rouge, il détone avec violence, en produisant de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon. L'étincelle électrique n'enflamme pas ce mélange gazeux; mais chaque étincelle qu'on y fait passer donne naissance à une petite quantité d'acide chlorhydrique et à une légère fumée de charbon, qui se dépose. Le potassium est sans action sur le chlorure liquide; mais lorsqu'on fait passer celui-ci à l'état de gaz et qu'on y chauffe le potassium, ce métal prend feu, et on obtient pour produit du chlorure potassique, mêlé de charbon. D'autres métaux fortement chauffés dans le gaz de ce composé se combinent également avec le chlore, en produisant un dépôt de carbone. La chaux et la baryte chauffées au rouge le décomposent aussi; les radicaux de ces terres s'unissent au chlore, et leur oxygène forme, avec le carbone, du gaz oxyde carbonique. Il n'est ni dissous, ni décomposé par les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique, ou par les alcalis et les sulfures alcalins.

Le chlorure carbonique se compose, en 100 parties, de 14,508 parties de carbone et de 85,492 parties de chlore, ce qui correspond à 1 atome de carbone et 1 équivalent de chlore =  $\text{CCl}_2$ . Son poids atomique est = 517,77. A l'état de gaz, il est formé de 1 volume de carbone gazeux et de 2 volumes de chlore, ces 3 volumes étant condensés en 1 volume; la densité, calculée d'après cela, est = 5,7113. *Regnault* l'a trouvée par l'expérience, = 5,82. On a tout lieu de croire que le chlorure préparé par le procédé de *Faraday* a subi la condensation ordinaire en se réduisant de 3 à 2 volumes, et que, par conséquent, sa densité sous forme de gaz est seulement la moitié de celle que nous venons de citer.

Le chlorure carbonique est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans les huiles grasses et volatiles. Il absorbe le chlore gazeux, en prenant une couleur jaune, sans cependant se combiner avec lui. Mais lorsque, après l'avoir entouré d'une atmosphère de chlore, on l'expose à la lumière directe du soleil, il se combine peu à peu avec le chlore, et cristallise à l'état de chlorure carboné. Il est remarquable que la chaleur et la lumière produisent des effets tout opposés; la chaleur en sépare du chlore, tandis que la lumière le détermine à se combiner avec ce gaz.

*d. Chlorure carboné.* Cette combinaison est connue depuis longtemps comme un produit accidentel de la préparation de l'eau-

forte, qui le fournit sous forme d'un sublimé cristallin. *Julin*, qui l'obtint de cette manière, l'envoya à *Faraday*, qui, de commun avec *Phillips*, en détermina la composition. Mais *Julin* ne put plus ensuite l'obtenir dans la préparation de l'acide nitrique, et *Faraday* ne réussit pas non plus à se le procurer par d'autres moyens. Plus tard, *Regnault* montra que ce composé est produit quand on fait passer et repasser des vapeurs de chlorure carbonique dans un tube de porcelaine chargé de fragments de porcelaine et chauffé au rouge vif; il se dépose alors, sous forme de cristaux, sur les parties moins chaudes du tube. L'opération étant terminée, on le dissout dans l'éther, qui, par l'évaporation, le laisse à l'état de pureté.

Le chlorure carboné se présente sous forme d'aiguilles déliées, blanches, selon toute apparence quadrilatères, qui répandent une odeur de graisse quand on les chauffe, et n'ont point de saveur. Chauffé dans un vase distillatoire, il commence à se sublimer à  $+120^{\circ}$ , et ses vapeurs se condensent, sous forme d'aiguilles allongées, aux parties moins chaudes de l'appareil. La sublimation s'opère avec la plus grande rapidité entre  $+175^{\circ}$  et  $+200^{\circ}$ . Elle a lieu sans que le chlorure entre préalablement en fusion, et s'il est pur, il ne laisse point de résidu. Lorsqu'on fait lentement passer les vapeurs à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge blanc, il se dégage du chlore gazeux, et il se dépose du charbon sur les parois intérieures du tube. Comme le composé précédent, ce chlorure peut être allumé dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin; mais il s'éteint quand on l'en retire. Mêlé à l'état gazeux avec du gaz oxygène sur du mercure, et exposé à l'action de l'étincelle électrique, il brûle avec explosion, en donnant lieu à de l'acide carbonique et à un dégagement de chlore. Lorsqu'on le fait passer, sous forme de vapeurs, sur de l'oxyde cuivrique chauffé au rouge, il donne également du gaz acide carbonique, et laisse pour résidu un mélange de chlorure cuivrique et de cuivre métallique. Mis sous forme gazeuse en contact avec de la chaux chauffée au rouge, il est absorbé et fournit un mélange de chlorure calcique et de charbon, tandis que le gaz oxyde carbonique, qui devrait se former, se décompose en donnant naissance à un plus grand dépôt de charbon, et à de l'acide carbonique, qui s'unit à la chaux en excès, pour la convertir en carbonate. Le potassium, chauffé dans la vapeur de ce chlorure,

prend feu, et se change, avec formation d'un dépôt de charbon, en chlorure potassique.

Le chlorure carboneux se compose, sur 100 parties, de 25,34 parties de carbone et de 74,66 parties de chlore, ou de 2 atomes de carbone et de 1 équivalent de chlore; de là sa formule  $C^2Cl$ . Son poids atomique est = 592,89. A l'état de vapeur, il se compose de 1 volume de carbone gazeux et 1 volume de chlore, ces deux volumes étant condensés en 1 volume. Sa densité, calculée sous forme de gaz, est = 3,2708. Mais cette donnée du calcul n'a pas encore été confirmée par l'expérience.

Le chlore et le carbone se combinent en beaucoup d'autres proportions, et forment des composés, que l'on obtient en exposant différents corps organiques à l'action prolongée d'un excès de chlore gazeux, et surtout en facilitant cette action par l'influence immédiate de la lumière solaire. Les combinaisons ainsi obtenues ont, pour la plupart, la composition des corps organiques; de sorte que chaque atome, formé de carbone et de chlore, contient un grand nombre d'atomes de chaque corps élémentaire. Par suite de cette composition, elles appartiennent à la chimie organique, où je parlerai de celles que l'on connaît jusqu'à présent. Comme exemple, je citerai ici une de ces combinaisons, formée de 12 atomes de carbone et de 10 atomes ou de 5 équivalents de chlore, et qui a reçu provisoirement le nom d'acide chlorindopténique; ce composé possède toutes les propriétés d'un acide, et forme, avec les oxybases, des sels particuliers.

*Brômures de carbone.* Les combinaisons du carbone avec l'iode et le brome n'ont pas été étudiées avec autant de soin que celles que le carbone forme avec le chlore. Cependant, on a tout lieu de croire que l'iode et le brome produisent des combinaisons analogues; mais jusqu'à présent on ne s'est pas assuré d'une manière certaine de l'absence de l'hydrogène dans les combinaisons du carbone avec ces corps halogènes.

*Brômide carboneux.* On l'obtient en mêlant, dans un vase de verre cylindrique un peu élevé, 2 parties de brome avec 1 partie d'iodeure éthylique solide. (Ce composé =  $CH^2 + I$  sera décrit parmi les produits de décomposition de l'alcool, à l'article *Combinaisons de l'éthyle*.) La réaction, accompagnée de sifflement et de dégagement de chaleur, donne pour produits du brômure d'iode et du brômure de carbone. On enlève le premier avec de

l'eau alcaline; le brômure de carbone reste alors sous forme d'un liquide incolore, d'une odeur analogue à celle de l'éther, et d'une saveur douce. Au-dessous de  $+ 5^{\circ}$ , il est solide, et cristallise comme du camphre. Il est très-volatil et légèrement soluble dans l'eau. Sa composition n'a pas encore été déterminée.

Une autre combinaison du brôme avec le carbone a été découverte par *Loewig*. On la prépare de la manière suivante : On ajoute à de l'alcool de 0,833 peu à peu toute la quantité de brôme qui peut s'y dissoudre; à la fin il se produit une effervescence, et il se dégage de l'acide brômhydrique. Alors on mêle la dissolution avec de l'hydrate potassique dissous dans l'alcool en quantité suffisante pour la décolorer, et on évapore ensuite la majeure partie de l'alcool à une douce chaleur. Après quoi il suffit d'étendre la liqueur avec de l'eau, pour que le brômure de carbone se prenne, par le refroidissement, en cristaux incolores semblables au camphre. En même temps il se dépose, par le refroidissement, une huile jaune citron, qui n'a pas encore été examinée. — Ce brômure de carbone s'obtient aussi en faisant réagir longtemps le brôme sur l'éther, et en distillant ensuite la dissolution. Il passe dans le récipient de l'acide brômhydrique liquide et un corps incolore, oléagineux, qui n'a pas encore été examiné. On sature le résidu acide contenu dans la cornue avec de la potasse, et on l'étend avec de l'eau. Par ce moyen, le brômure de carbone se précipite en abondance. On le lave bien avec de l'eau. *Loewig* a aussi obtenu la même combinaison d'une manière directe, au moyen de l'eau mère d'une source salée, en saturant avec de la potasse le brôme extrait de cette eau et en évaporant la dissolution. Le brômure de carbone s'est alors séparé sous la forme d'une huile qui s'est figée en refroidissant.

Ce brômure de carbone forme des écailles cristallines, blanches, onctueuses au toucher et très-friables. Il a une odeur éthérée assez semblable à celle de l'éther nitrique; sa saveur est âcre et brûlante, avec un arrière-goût rafraîchissant. Il fond à environ  $+ 50^{\circ}$  en un liquide incolore, et il se sublime, à une température plus élevée, en aiguilles d'un éclat nacré. Il se précipite au fond de l'eau, et, sans s'y dissoudre sensiblement, il lui communique sa saveur. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il n'est décomposé ni par les acides concentrés, ni par les alcalis; le nitrate argentique est sans action sur lui. Suivant *Loewig*, ce brômure



est composé de 92,7 brôme et de 7,3 carbone, ou de 1 atome de carbone et de 1 atome double de brôme = CBr. Ce serait donc du *brômide carbonique*.

*Iodures de carbone.* On obtient une combinaison du carbone avec l'iode, en faisant un mélange intime d'iodure élaylique avec un poids égal au sien de chlorure phosphorique, ou avec 4 parties de chlorure mercurique (sublimé), et en le distillant à une température précisément suffisante pour opérer la fusion de l'iodure élaylique. L'orifice du vase distillatoire plonge dans l'eau, au fond de laquelle le nouveau corps se rassemble sous la forme d'une huile. Ce composé est rouge dans le col de la cornue; mais, dans l'eau, il devient incolore. Après que la distillation est achevée, on le lave d'abord avec de l'eau, puis avec une solution de potasse, pour enlever une certaine quantité de chlorure d'iode, et enfin avec de l'acide sulfurique concentré, qui détruit un peu d'éther chloré. Cela fait, on le lave encore une fois, d'abord avec de la potasse, et ensuite avec de l'eau. Quand on le traite par l'acide sulfurique avant de l'avoir lavé avec la solution alcaline, il se décompose. C'est un liquide transparent, et faiblement coloré en jaunâtre. Il a une odeur éthérée, pénétrante, une saveur douce, qui persiste longtemps, et qui est accompagnée d'une sensation de froid, comme celle de la menthe. Il se précipite au fond de l'acide sulfurique, et se dissout un peu dans l'eau, qui prend son odeur et sa saveur. Il se décompose à l'air; il devient rouge et ensuite brun, teinte causée par de l'iode mis à nu. Le gaz chlore le décompose rapidement. Le potassium est sans action sur lui. Il n'est pas inflammable, même lorsqu'on fait passer l'étincelle électrique dans un mélange de sa vapeur avec du gaz oxygène. C'est peut-être de l'iodure brômique, Cl.

## XI. BORE.

Ce corps a été découvert simultanément en Angleterre par *Davy*, et en France par *Gay-Lussac* et *Thénard*. C'est le radical combustible de l'acide contenu dans un sel fossile appelé *borax*, d'où son nom a été tiré. On le rencontre rarement dans la nature, et toujours sous la forme d'acide borique, tantôt libre, tantôt combiné avec de la soude ou de la magnésie, et faisant partie constituante de divers minéraux, tels que la datholite, l'axinite et la tourmaline.

Les auteurs de sa découverte l'ont obtenu en mêlant avec du potassium de l'acide borique en poudre fine, qu'ils avaient préalablement purgé d'eau par la fusion, et en chauffant le mélange jusqu'à ce qu'il commençât à rougir. Dans cette opération, le potassium se combine avec l'oxygène de l'acide, pour former de la potasse, qui s'unit à une portion non décomposée d'acide, et produit du borate potassique, sel qui enveloppe le bore réduit. Quand l'action du potassium est terminée, on a une masse d'un gris brunâtre, de laquelle l'eau extrait le borate potassique, en laissant à nu le bore. Cependant, ce procédé ne procure qu'une petite quantité de bore, en comparaison de celle du potassium qu'on a employée, tant parce que l'acide contient beaucoup d'oxygène, que parce qu'on ne peut pas l'obtenir parfaitement anhydre pour le soumettre à l'opération, attendu que, pendant qu'on le pulvérise, il attire une quantité notable d'humidité atmosphérique. Cette eau est la cause de la lumière intense qui se développe pendant la décomposition de l'acide, et du dégagement de gaz qui a toujours lieu dans l'opération. D'après *Thompson*, il vaut mieux concasser immédiatement l'acide vitrifié, et introduire la poudre grossière ainsi obtenue, par couches alternatives, avec des morceaux aplatis de potassium, dans un petit creuset de fer muni de son couvercle, et que l'on chauffe à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin. La réduction s'opère alors tranquillement et sans phénomène lumineux. Après le refroidissement, on met la masse dans de l'eau froide, qui dissout l'acide borique et le borate potassique, et laisse le bore, qu'il est facile de séparer des substances étrangères par le lavage.

On peut aussi obtenir le bore en se servant du sel, très-peu soluble, qui se forme quand on sature à froid de l'acide fluorhydrique liquide avec de l'acide borique, et qu'on verse ensuite, goutte à goutte, de cette liqueur dans une dissolution de fluorure potassique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité : on lave bien le sel obtenu, et on le fait sécher à une température voisine de la chaleur rouge ; on l'introduit dans un petit cylindre en fer, et on l'y mêle bien avec une quantité de potassium égale à la sienne (ou plus exactement avec 29,4 parties de potassium pour 31,3 parties de sel sec). Afin d'opérer ce mélange, on chauffe le tube de fer, ce qui liquéfie le potassium, et l'on remue bien la masse saline avec une baguette en fer. L'opération

peut aussi s'exécuter dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités; mais alors il est toujours à craindre qu'une certaine quantité de la silice du verre ne se réduise en même temps. Les choses étant disposées de cette manière, on chauffe le tube jusqu'à ce qu'il commence à rougir : le bore se réduit sans le moindre bruissement, et la masse se trouve alors composée de fluorure potassique et de bore. En la traitant par l'eau, on dissout le sel, et le bore demeure seul. Si l'on emploie trop peu de potassium, une partie du sel reste indécomposée, et il devient difficile de l'enlever complètement par le lavage, parce qu'il se dissout avec beaucoup de peine dans l'eau. Il vaut donc mieux employer un léger excès de potassium.

Le bore ainsi obtenu est sous la forme d'une poudre de couleur brunâtre foncée, tirant un peu sur le vert. On remarque, en le lavant, que quand on a mis de côté l'eau du premier lavage, qui contient du borate ou du fluorure potassique, suivant le procédé auquel on a eu recours, la liqueur qui passe ensuite commence à se colorer; de manière qu'à la fin, dès qu'il ne reste plus de sel, elle passe à travers le filtre avec une teinte de jaune foncé. C'est là une dissolution de bore dans l'eau. On peut l'empêcher de se produire en opérant le lavage avec une faible dissolution de sel ammoniac, et lavant ensuite le résidu avec de l'alcool, pour enlever le sel ammoniac. La dissolution du bore dans l'eau est jaune, avec une teinte verdâtre. Lorsqu'on y verse une dissolution de sel ammoniac, elle se trouble, et au bout de quelque temps le bore se précipite. Quand on l'évapore à siccité, elle laisse le bore sous la forme d'une croûte translucide, d'un vert jaunâtre, qui devient opaque par la dessiccation parfaite, se fendille, et finit par se résoudre en une poudre grossière, parfaitement semblable à celle de la portion non dissoute du bore. Chauffé dans le vide ou dans des gaz qui ne contiennent pas d'oxygène, le bore perd cette espèce de solubilité dans l'eau. Jusqu'à présent le bore est, de tous les corps élémentaires solides et non volatils, le seul qui se dissolve ainsi dans l'eau. Cette propriété paraît indiquer que le bore peut aussi affecter différents états allotropiques; l'un d'eux prend naissance quand le bore, réduit par un excès de potassium, se combine avec une portion de ce potassium, qu'on enlève ensuite par la voie humide, c'est-à-dire, par l'oxydation aux dépens de

l'eau; tandis que l'autre est produit quand le bore se trouve exposé seul à l'action de la chaleur rouge.

Le bore n'est point conducteur de l'électricité. On ignore s'il peut devenir électrique par le frottement. Il salit beaucoup les doigts. Il n'éprouve aucun changement ni de la part de l'eau bouillante, ni de celle des alcalis ou des acides, à l'exception de l'acide nitrique et de l'eau régale, qui se décomposent, tandis que lui-même passe à l'état d'acide borique. Lorsqu'on le fait chauffer dans le vide ou dans des gaz sans action sur lui, jusqu'à ce qu'il soit arrivé au rouge blanc, il ne subit d'autre changement que de se racornir, de prendre une couleur plus foncée, et de devenir assez dense pour se précipiter au fond de l'acide sulfurique concentré, ce qu'il ne faisait point auparavant.

Le bore a une affinité très-puissante pour l'*oxygène*. A l'air, il s'enflamme à une température un peu moins élevée que celle de l'huile d'olive bouillante, jette une lumière très-vive et rougeâtre, et lance des étincelles, comme la poudre de charbon. Il s'enflamme plus facilement encore dans le gaz oxygène, où il brûle en répandant une chaleur intense, et laissant voir une faible flamme verdâtre à sa surface. Il ne brûle complètement ni à l'air libre, ni dans le gaz oxygène, parce que l'acide borique, résultat de la combustion, se fond, et finit par envelopper le bore tellement, qu'il ne lui permet plus aucun contact avec l'oxygène : il faut alors le laver avec de l'eau, qui laisse pour résidu la portion du bore non brûlée. On a cru d'abord que cette portion non brûlée était de l'oxyde de bore; mais je n'ai pu trouver la moindre différence entre elle et tout autre bore quelconque. Cependant, elle est dans le même état de condensation que celui où le corps se trouve réduit par l'action de la chaleur. Mêlé avec du salpêtre, le bore, quand il commence à rougir, détone avec une violence qui ressemble à une explosion. Lorsqu'on le mêle avec du carbonate alcalin, et qu'on le fait chauffer, il brûle aux dépens de l'acide carbonique; du carbone est réduit, et noircit la masse. Si l'on ajoute du bore à un alcali caustique fondu, il se fait une effervescence, du gaz hydrogène se dégage, et le bore s'oxyde aux dépens de l'eau : en interrompant l'expérience et lavant le résidu, on retrouve, sans qu'il ait subi aucun changement, le bore, qui n'a point été oxydé. Le bore s'oxyde très-facilement par la voie humide, quand on le met

en digestion avec de l'acide nitrique ou de l'eau régale. Dans tous ces cas, il se forme de l'acide borique, seul degré d'oxydation du bore que l'on connaisse jusqu'à présent.

L'atome du bore, désigné par B, pèse 136,204. Le bore se combine, autant qu'on en sait jusqu'à présent, en une seule proportion avec l'oxygène, et de manière à donner naissance à l'*acide borique*, qui sera décrit à l'article *Acides*. Il est composé de 31,22 parties de bore, et 68,78 parties d'oxygène, ou de 1 atome de bore et 3 atomes d'oxygène; de là sa formule  $BO^3$  ou  $\overset{\cdot\cdot}{B}$ .

Le bore, du moins d'après ce qu'on sait aujourd'hui, ne se combine point en proportion déterminée avec l'*hydrogène*; mais, suivant *Davy*, le gaz hydrogène qui se dégage de l'eau versée sur le bore réduit avec un excès de potassium, contient des traces de cette substance. De son côté, *Léopold Gmelin* a trouvé que quand on fait dissoudre du borure de fer dans de l'acide chlorhydrique, on obtient un gaz hydrogène qui exhale une odeur analogue à celle de l'*assa foetida*, et qui, mêlé sur l'eau avec du chlore, devient trouble et nuageux par l'acide borique; mais il ne contient que très-peu de bore. Ces phénomènes prouvent donc qu'il n'existe pas une combinaison chimique déterminée de bore avec l'hydrogène, semblable à celles que nous avons décrites précédemment à l'occasion des autres métalloïdes; mais, attendu que le bore ne saurait être considéré comme contenu à l'état de vapeur dans le gaz, on peut bien admettre que celui qui s'y trouve mêlé au gaz hydrogène est avec lui dans un état de combinaison analogue aux composés dont nous venons de parler.

*Sulfure de bore.* Le bore s'unit au soufre lorsqu'on le chauffe jusqu'au rouge blanc dans du soufre réduit à l'état de vapeur. Il s'enflamme alors, et brûle avec une flamme rouge; mais le sulfide borique s'étend ordinairement à la surface de la portion non combinée, de manière qu'il est rare que la masse se combine en totalité avec le soufre. Lorsque ce cas arrive, le composé qui en résulte est blanc et sans transparence. La plupart du temps, il est gris, et a presque la même teinte qu'auparavant. Le bore paraît pouvoir s'unir au soufre dans plus d'une proportion. Le sulfure qu'on obtient en continuant à rougir la masse brûlée jusqu'à ce que le soufre gazeux se soit condensé sur les parties les plus froides, se dissout dans l'eau, avec dégagement violent de gaz sulfide hydrique, et donne un liquide clair, qui contient de l'acide bo-

rique. Celui, au contraire, qu'on a retiré du feu aussitôt que le bore s'est enflammé dans le soufre gazeux, et qu'on a, par conséquent, laissé refroidir dans ce dernier, donne, quand on le fait dissoudre dans l'eau, non-seulement du gaz sulfide hydrique, mais encore du soufre très-divisé, qu'on appelle *lait de soufre* (*lac sulphuris*), et qui indique que, durant la dissolution, il s'opère une séparation chimique de soufre. On a prétendu que le bore et le soufre pouvaient, fondus ensemble, se convertir en une masse verdâtre; mais ce n'est là qu'un simple mélange, duquel on peut retirer le soufre par la distillation, et obtenir pour résidu du bore n'ayant subi aucune altération.

On n'est point parvenu encore à combiner le bore avec le *phosphore*.

*Chlorure de bore.* Le bore préparé depuis peu, qui n'a point été chauffé dans le vide, et qui n'a pas non plus acquis une densité plus considérable par l'action de la chaleur, s'enflamme spontanément dans le gaz chlore, et y brûle avec vivacité; mais le bore condensé ne s'enflamme pas dans ce gaz sans le concours de la chaleur. Le produit de la combinaison est un gaz incolore, qui, mis en contact avec l'air, donne naissance à des vapeurs épaisses. La manière la plus facile d'obtenir ce gaz consiste à souffler, au milieu d'un morceau de tube de baromètre, une petite boule dans laquelle on met du bore; on fait ensuite arriver du gaz chlore bien sec dans le tube, et quand tout l'air atmosphérique est expulsé, on chauffe doucement le bore; il s'enflamme bientôt, et l'on recueille sur la cuve à mercure le gaz qui a passé à sa surface. Ce gaz contient ordinairement un excès de chlore, dont on le dépouille en l'agitant avec du mercure. L'eau l'absorbe; mais quand le vaisseau est d'un petit diamètre, l'absorption n'a pas lieu instantanément, parce que le gaz est décomposé par l'eau, avec formation d'acides chlorhydrique et borique, dont le dernier se dépose à la surface du liquide, qui ne peut plus alors entrer en contact avec le reste du gaz. Il est soluble aussi dans l'alcool, auquel il communique une odeur étherée. Le gaz ammoniac le condense en un corps salin volatil, susceptible de se sublimer d'un point du vaisseau à l'autre. Un volume de chlorure borique condense un volume et demi de gaz ammoniac. La vapeur épaisse que ce gaz produit à l'air provient de la décomposition qu'il éprouve de la part de l'humidité de l'air, et de laquelle

résultent de l'acide chlorhydrique et de l'acide borique, qui, dans ce cas, perdent tous deux leur forme de gaz, en sorte que leurs molécules très-déliées voltigent dans l'air, qu'elles obscurcissent et rendent nébuleux. Comme le chlorure borique décompose l'eau précisément en acides chlorhydrique et borique, il doit être composé de 9,257 parties de bore et 90,743 de chlore, ou d'un atome de bore et de 3 atomes doubles de chlore  $\equiv \text{BCl}_2$ .

*Fluoride borique.* Quand on mêle du fluorure métallique anhydre avec de l'acide borique fondu, et qu'on chauffe le mélange, il se dégage un gaz permanent, nommé *fluoride borique*. Le métal s'oxyde aux dépens de l'acide borique, et forme un borate en se combinant avec la portion non décomposée de cet acide, tandis que le bore réduit s'unit au fluor, produisant ainsi un gaz qu'on doit recueillir sur le mercure. Ce gaz a tant de propriétés d'un acide énergique, que je crois devoir renvoyer sa description à l'époque où je traiterai de l'acide fluorhydrique.

Jusqu'à présent on ne connaît aucune combinaison de bore, ni avec le *brôme*, ni avec l'*iode*, ni avec le *carbone*.

## XII. DU SILICIUM.

Le silicium est, après l'oxygène, le plus abondant de tous les principes constituants de la croûte du globe. On le rencontre aussi, mais seulement en petite quantité, dans le règne organique. Cependant, il n'y a pas encore longtemps qu'on est parvenu à l'isoler. Après que *Davy* eut découvert que les alcalis fixes sont des oxydes, je réussis à faire voir que la silice est dans le même cas. En mêlant cette terre avec des métaux, par exemple, avec du fer ou du cuivre, je la réduisis par le charbon à une température très-élevée, avec formation de siliciure de fer ou de cuivre : dissolvant alors le siliciure de fer dans l'acide chlorhydrique, je vis se former de la silice qui resta indissoute, et se développer plus de gaz hydrogène que le fer pur n'en fournit. *Davy* essaya ensuite d'isoler le silicium en faisant passer la vapeur du potassium à travers de la silice rougie au feu ; il obtint de cette manière une masse de laquelle, quand on y versa de l'eau, se dégagea du gaz hydrogène, et se sépara une poudre brunâtre, laquelle, toutefois, fut dissoute bientôt après par l'eau, sans que le dégagement du gaz hydrogène s'arrêtât un seul instant, et fût prendre une teinte verte

olivâtre à la liqueur. J'ai reconnu depuis qu'on peut obtenir du silicium par deux procédés différents.

1° L'un consiste à chauffer du potassium dans du gaz fluorure silicique : le métal se couvre d'une croûte qui devient noire peu à peu et finit par éclater, tandis que le métal prend feu et brûle avec une flamme rouge. Le produit de la combustion est une masse brune, scoriacée, qui, jetée dans l'eau, dégage avec violence du gaz hydrogène, et laisse précipiter une poudre d'un brun hépatique foncé, sur laquelle l'eau n'exerce plus aucune action. Cette matière est du silicium, simplement mêlé avec un sel difficile à dissoudre, qui se compose lui-même de fluorure silicique et de fluorure de potassium. *Davy, Thénard et Gay-Lussac* découvrirent ce corps brun, chacun de son côté; mais comme ils n'en séparèrent pas le sel difficile à dissoudre, ils furent conduits par là à croire que c'était une combinaison de silicium avec le radical de l'acide fluorique, qui, en brûlant, donnait naissance à du fluat de silice, lequel, toutefois, n'était que le produit de la décomposition du sel étranger par la chaleur à laquelle la combustion donnait lieu. Or, on peut enlever la totalité de ce sel par le lavage, quoiqu'il faille beaucoup de temps pour cela.

2° On prend ce sel peu soluble, dont il est facile d'obtenir une grande quantité en saturant de l'acide hydrofluosilicique liquide par la potasse; on le lave bien, on le dessèche à une chaleur forte, mais non assez intense pour le faire rougir, et on le mêle ensuite avec huit à neuf dixièmes de son poids de potassium, dans un tube de fer ou de verre (ce mélange attaquerait vivement le platine), ce qui s'opère en faisant fondre le potassium avec lui, et remuant bien le tout avec une tige de fer; on chauffe alors la masse en la tenant au-dessus d'une lampe à esprit-de-vin : elle devient rouge tout à coup, avant qu'elle ait été portée au rouge par la chaleur extérieure. Le potassium brûle aux dépens de la silice, et produit une masse cohérente, d'un brun hépatique, qui est un mélange de fluorure potassique et de siliciure de potassium, et dans laquelle peut en outre se trouver une portion encore intacte du sel qu'on a employé. On la jette dans l'eau froide, ce qui détermine un grand dégagement de gaz hydrogène, qui ne tarde pas à cesser. Ce dégagement est dû à la décomposition du siliciure de potassium par l'eau; le métal s'empare de l'oxygène et devient de la potasse, tandis que le silicium se sépare. Dès que l'efferves-



cence est terminée et la liqueur éclaircie, on la décante. Elle jouit de propriétés alcalines, à cause de la potasse qui s'y est formée. On y ajoute de l'eau fraîche, que l'on décante également lorsqu'elle est devenue limpide. Ni cette eau, ni celle qui a été versée d'abord, ne doivent être chaudes, parce que l'alcali libre détermine l'oxydation et la dissolution du silicium, quand il est aidé par la chaleur. Enfin, on lave le résidu avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que celle-ci n'enlève plus rien. Quoique la première eau de lavage soit alcaline, les dernières deviennent acides, de sorte qu'elles rougissent le papier de tournesol. Cet effet tient à la dissolution de la portion non décomposée du sel difficile à dissoudre, qui a la propriété de rougir le papier de tournesol. Moins on emploie de potassium, plus on a de ce sel à enlever par le lavage, et plus aussi ce dernier exige de temps. Sept parties de ce métal sont nécessaires pour décomposer le fluoride silicique de dix parties de sel ; mais il faut en mettre un léger excès, qui doit se combiner avec le silicium. Si cet excès est considérable, il se forme un siliciure de potassium, qui se dissout en totalité dans l'eau.

Voici encore une autre manière de préparer le silicium, qu'on devrait peut-être préférer à la précédente : Au milieu d'un tube de verre peu fusible on souffle une boule et l'on y met du potassium ; on fait tomber goutte à goutte, sur le potassium, une petite quantité de chlorure silicique liquide, dont j'indiquerai plus bas la préparation ; puis on adapte à l'une des extrémités du tube une petite cornue remplie de chlorure silicique, qu'on fait chauffer jusqu'à l'ébullition. En même temps on élève la température du potassium, à l'aide d'une petite lampe ; par ce moyen le chlorure silicique qui couvre le potassium se dégage sous forme de gaz, en expulsant l'air de l'appareil. Dès que le potassium s'est desséché, il prend feu et se consume aux dépens du gaz chlorure silicique, qu'on fait alors sortir rapidement de la cornue. A la fin on porte jusqu'au rouge la température de la masse dans la boule, sans discontinuer le courant de chlorure silicique. Après le refroidissement, on chasse tout le chlorure silicique au moyen d'un courant d'air sec de la boule légèrement échauffée ; ensuite on traite la masse par l'eau, qui s'empare du chlorure potassique sans dissoudre le silicium.

On peut aussi réduire la silice en la faisant rougir avec du po-

tassium; mais de cette manière on n'en obtient qu'une petite quantité de silicium, et il n'est pas pur. La plus grande partie du silicium qui se forme se dissout dans l'eau avec le potassium; l'eau de lavage devient verdâtre, et le silicium se trouve mêlé tant avec de la silice indécomposée qu'avec une combinaison insoluble de silice et de potasse.

Le silicium, tel qu'on l'obtient après l'avoir lavé et séché, est une poudre d'un brun foncé, qui ressemble tellement au bore, qu'il est difficile de les distinguer l'un de l'autre par les seuls caractères extérieurs; cependant, le silicium est un peu plus foncé en couleur et plus brun. Il n'est point conducteur de l'électricité. On n'a pas pu déterminer s'il est susceptible de s'électriser par le frottement. Dans l'état sec, il s'attache fortement aux doigts, ainsi qu'à tous les objets qu'il touche, et les salit. On ne peut pas le fondre, et il a de commun avec le charbon et le bore la propriété de passer, sous l'influence d'une température élevée, à un état allotropique différent, en se racornissant, devenant plus dense, plus pesant et plus foncé en couleur. Cependant, le changement qu'il subit dans ses propriétés est plus considérable que celui qui survient au bore et au charbon; de sorte que je suis obligé de décrire, chacun à part, les deux états sous lesquels il se présente avant et après l'action d'une haute température. Je me servirai à cet effet de symboles semblables à ceux employés pour le soufre et le carbone.

*Avant d'avoir été chauffé*, Si<sub>2</sub> est assez inflammable à l'air, et brûle d'une manière très-vive. Cependant, il ne s'en consume ainsi guère plus d'un tiers environ; le reste est préservé par la silice qui se forme. Après avoir été brûlé, il a peu changé de couleur, il a pris seulement une teinte moins foncée. Il brûle plus vivement encore dans le gaz oxygène; mais là aussi il en reste jusqu'aux trois cinquièmes, qui sont garantis par la silice. Sa combustion dans le gaz oxygène, même lorsqu'on a eu soin préalablement de le chauffer presque jusqu'au rouge dans le vide, et que par conséquent il ne peut plus contenir d'humidité, s'accompagne de la formation d'une certaine quantité d'eau, et l'on aperçoit une faible flamme bleue à sa surface. De là résulte qu'il contient un peu d'hydrogène qui, lorsque le siliciure de potassium vient à être décomposé par l'eau, se combine avec le silicium, en remplacement du potassium. Il n'est dissous ou oxydé, ni par l'acide sulfu-

rique, ni par l'acide nitrique, ni enfin par aucun mélange d'acides nitrique et chlorhydrique, même quand on le fait bouillir avec ces acides. Au contraire, l'acide fluorhydrique liquide, même à froid, et une dissolution concentrée de potasse caustique, à l'aide de la chaleur, le dissolvent, avec dégagement de gaz hydrogène.

*Le silicium, après avoir été chauffé*,  $\text{Si}\beta$ , celui qu'on obtient après avoir brûlé une certaine quantité de cette substance, et enlevé, au moyen de l'acide fluorhydrique; toute la silice qui s'est formée, est d'un brun chocolat foncé, se précipite au fond de l'acide sulfurique concentré, et est absolument dépourvu de la propriété de s'enflammer, soit à l'air, soit dans le gaz oxygène. Il n'éprouve aucune altération quand on l'expose à la flamme du chalumeau, même après avoir répandu du chlorate potassique sur sa surface à l'instant où il était devenu rouge, et ne brûle point lorsqu'on le chauffe avec du salpêtre jusqu'à le faire rougir doucement. L'acide fluorhydrique et la dissolution de potasse caustique n'agissent point sur lui, même par l'ébullition; mais il est dissous avec une facilité extrême, et dégagement de gaz oxyde nitrique, par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique. On peut obtenir le silicium dans cet état sans le soumettre à la combustion; il suffit pour cela de le mettre dans un petit creuset de platine qui en soit rempli plus d'à moitié, puis de le faire chauffer d'abord très-lentement, et en couvrant le creuset de son couvercle, afin de brûler l'hydrogène par le moyen du courant d'air qui s'établit entre le couvercle et le vase, de pousser ensuite le feu jusqu'au rouge blanc, et de l'entretenir à ce degré pendant quelque temps; alors on enlève par l'acide fluorhydrique la silice mêlée au silicium, et celui-ci reste pur après le lavage. Si, lorsqu'il a subi cette calcination, on le traite par l'acide fluorhydrique, la liqueur se couvre d'une pellicule brillante, qui entoure chaque goutte qu'on en laisse tomber. Cette pellicule est formée par du silicium qui se répand à la surface du liquide; et quand on l'enlève, elle se reproduit sur-le-champ au moindre mouvement. Si on rassemble le silicium sur le filtre, qu'on le lave, et qu'on le fasse sécher, il en reste beaucoup adhérent au papier, qu'on peut retirer en brûlant ce papier, et lavant la cendre d'abord avec de l'eau, puis avec de l'acide fluorhydrique.

L'atome du silicium pèse 277,312, et il a pour symbole Si. Le silicium a une grande affinité pour l'oxygène; mais il ne la déploie

qu'à une température fort élevée. Jusqu'à présent nous ne lui connaissons qu'un seul oxyde, la *silice*, qu'il serait plus exact d'appeler *acide silicique*, en raison de ses propriétés. Pour oxyder le silicium complètement, on le mêle avec du carbonate sec, soit potassique, soit sodique, et on chauffe le mélange. Lorsque celui-ci est en petite quantité, il brûle très-vivement, aux dépens de l'acide carbonique, à une température fort éloignée encore de la chaleur rouge; du gaz oxyde carbonique se dégage, et le résidu est teint en noir par du charbon réduit. Plus on emploie de carbonate alcalin, plus il faut que la température soit élevée pour déterminer l'inflammation, et plus le phénomène de feu produit est faible; de manière que quand on met beaucoup de carbonate, il n'y a pas d'inflammation, la masse ne devient pas noire, et il se dégage seulement du gaz oxyde carbonique. Le produit de cette combustion est du silicate potassique ou sodique. Le salpêtre fondu n'agit point sur le silicium; mais, quand on fait rougir le mélange, il s'opère un lent et faible dégagement de gaz, qui paraît dépendre d'un commencement d'oxydation du silicium; si alors on ajoute un peu de carbonate alcalin anhydre, le silicium détone aussitôt à ses dépens. Ce phénomène paradoxal, que le silicium, entouré de nitrate potassique rouge qui brûle avec tant de violence la plus grande partie des autres corps combustibles, brûle aux dépens du carbonate potassique, sur lequel agissent si peu de corps, peut s'expliquer de la manière suivante: L'affinité du silicium pour l'oxygène est mise en jeu par la présence d'un alcali avec lequel l'acide silicique peut se combiner, absolument de même que le zinc s'oxyde aux dépens de l'eau, par le fait de la présence d'un acide avec lequel son oxyde peut se combiner. L'acide carbonique est un si faible acide, qu'il ne peut point s'opposer à l'influence de l'alcali sous ce rapport; et, comme le silicium a bien plus d'affinité pour l'oxygène que n'en a le carbone, il s'oxyde aux dépens de l'acide carbonique. L'acide nitrique, au contraire, est un acide puissant, qui s'oppose absolument à ce que l'alcali du nitrate exerce cette action sur le silicium, dont l'affinité pour l'oxygène est encore inefficace à cette température. Mais si l'on chauffe le mélange de silice et de salpêtre jusqu'à ce qu'il soit tout à fait d'un rouge blanc, il brûle avec une violence extraordinaire, aux dépens de l'acide nitrique. Le silicium brûle aussi avec dégagement de lumière, aux dépens de l'eau qui se trouve contenue dans les al-

calis caustiques fondus ; mais il n'exerce aucune action ni sur l'acide borique, ni sur le borate sodique, quand on le fond avec eux. L'acide silicique est composé de 48,02 parties de silicium et 51,98 d'oxygène, ce qui équivaut à un atome de silicium sur trois atomes d'oxygène. Son atome pèse 577,312. En faisant l'histoire de l'acide silicique, je montrerai qu'il se présente sous deux états isomériques, qui paraissent correspondre aux deux modifications allotropiques du silicium.

*Sulfide silicique.* Quand on fait chauffer du silicium, jusqu'au rouge blanc, dans du soufre gazeux, il s'enflamme et brûle avec une flamme rouge; ce qui arrive également au silicium qui refuse de brûler dans le gaz oxygène. La combinaison, comme celle avec l'oxygène, ne s'opère que d'une manière imparfaite; et une partie du silicium est préservée de la combustion par celle qui l'a déjà subie. Lorsque l'opération est complète, on obtient une matière terreuse, blanche, qui n'éprouve aucun changement à l'air sec, et qui ne se décompose non plus qu'avec lenteur à la chaleur rouge, en dégageant de l'acide sulfureux; l'eau la décompose, au contraire, avec une grande rapidité. La moindre humidité dans l'air suffit pour que cette matière exhale l'odeur du gaz sulfide hydrique; et quand on la jette dans l'eau, elle se dissout d'une manière complète, au milieu d'un grand dégagement de ce même gaz. L'acide silicique, qui ordinairement est insoluble dans l'eau, se maintient alors dissous. Il ne se dépose point de soufre : d'où il suit que le silicium dégage précisément autant d'hydrogène qu'il en faut pour former du sulfide hydrique avec le soufre. Par conséquent, le sulfide silicique est composé d'un atome de silicium et de 3 atomes de soufre, ou, sur 100 parties, de 30 parties de silicium et 70 de soufre. Son atome pèse 880,807. Le silicium qui n'est point parfaitement saturé de soufre a une couleur gris cendré; mais, du reste, il se comporte comme le précédent, avec cette différence qu'en se dissolvant dans l'eau, il abandonne le silicium qui s'y trouvait encore à l'état de liberté.

On n'a pas pu combiner le silicium avec le *phosphore*.

*Chloride silicique.* Du silicium, chauffé dans un courant de gaz chlore, s'enflamme et brûle. Si l'on reçoit dans un récipient refroidi le gaz qui a passé sur le silicium, le chloride silicique se condense en un liquide jaunâtre, dont la couleur paraît cependant dépendre du chlore gazeux qu'il a absorbé. La même combinaison

s'obtient avec moins d'embarras et en abondance, en formant une pâte ferme avec de l'acide silicique réduit en poudre fine, de la poudre de charbon et de l'huile, en carbonisant la masse dans un creuset couvert, et en la cassant ensuite en petits morceaux, qu'on place dans un tube de porcelaine, à travers lequel on conduit un courant de chlore desséché par du chlorure calcique. Pendant que le gaz chlore se dégage, on élève la température du tube de porcelaine jusqu'à l'incandescence. Par ce moyen, le charbon se combine avec l'oxygène de l'acide silicique pour se convertir en oxyde carbonique, et le chlore forme du chlorure silicique avec le silicium devenu libre. On conduit l'un et l'autre produit dans un récipient refroidi artificiellement, où le chlorure silicique se condense, tandis que l'oxyde carbonique se dégage. Le chlorure silicique ainsi obtenu tient en dissolution un excès de chlore, dont on le débarrasse par l'agitation avec du mercure, auquel il n'y a pas d'inconvénient d'ajouter un peu de potassium. Quand il n'exhale plus l'odeur du gaz chlore, on le soumet de nouveau à la distillation.

Ce liquide est très-volatil; d'après *Sérullas*, il bout à  $+ 50^{\circ}$ . Il a une odeur piquante et acide, qui, comme celle du cyanogène, irrite la membrane muqueuse du nez et les yeux. Il exhale une fumée épaisse à l'air, dont l'humidité le convertit en acide chlorhydrique et acide silicique. Il rougit le papier de tournesol qu'on y plonge, bien au-dessus du point jusqu'où ce papier y avait été enfoncé. Versé goutte à goutte dans l'eau, il surnage; il est dissous en grande partie par l'eau, mais il dépose cependant un peu de silice sous la forme de gelée. Quand une goutte de chlorure silicique vient à être touchée par une goutte d'eau, elle roule tout autour de celle-ci, du gaz acide chlorhydrique se dégage, et l'eau se change en gelée par l'effet de l'acide silicique. Le potassium n'éprouve aucune altération de sa part; mais si on les fait chauffer ensemble, le liquide se convertit en un gaz dans lequel le potassium s'enflamme et brûle quand il est arrivé à une température plus élevée: les produits sont du siliciure de potassium et du chlorure potassique. Lorsque du silicium brûle dans du gaz chlore, l'acide silicique, qui se trouvait mêlé avec lui, reste pour résidu. Si le silicium est pur et le gaz chlore exempt d'air atmosphérique, il ne reste rien. Le chlorure silicique est composé de 17,3 parties de silicium et de 82,7 de chlore, ou d'un atome de silicium et de

trois doubles atomes de chlore =  $\text{SiCl}_3$ . Son atome pèse 1605,266. D'après *Dumas*, la densité de son gaz est = 5,939. En calculant le poids spécifique du silicium gazeux d'après son poids atomique, on arrive au nombre 3,06485. Dans le gaz chlorure silicique, 1 volume de silicium gazeux est combiné avec 6 volumes de chlore ; et si ces 7 volumes se réduisent par la condensation, au moment de la combinaison, à 3 volumes, c'est-à-dire à la moitié du volume du chlore gazeux, la densité du chlorure silicique, calculée d'après cela, est 5,90223.

*Bromure silicique.* Ce corps a été découvert par *Sérullas*. On l'obtient en faisant passer du brome en vapeur sur un mélange de charbon et d'acide silicique chauffé au rouge. Le brome agit dans ce cas avec moins d'énergie que le chlore. Voilà pourquoi il convient d'opérer la calcination dans un tube de porcelaine long et étroit, pour éviter la perte d'une trop grande quantité de brome. Si le charbon était en excès, il se formerait une certaine quantité de bromure carbonique. Le bromure silicique obtenu de cette manière est un liquide jaune, qu'on doit redistiller après l'avoir bien secoué avec du mercure. Dans cette dernière opération, il s'échauffe et s'épaissit en un magma, dont la majeure partie passe à la distillation, sous la forme d'un liquide incolore et très-fluide, tandis que le bromure de mercure reste dans la cornue.

Le bromure silicique est un liquide incolore, qui fume beaucoup à l'air et se solidifie entre  $-12$  et  $-15$  degrés. Une petite quantité de bromure carbonique qu'il contient lui donne une odeur analogue à celle de l'éther. Son point d'ébullition se trouve entre  $+148$  et  $150$  degrés. Il se précipite au fond dans l'acide sulfurique. Avec l'eau, il se comporte à l'instar du chlorure silicique. L'acide sulfurique le décompose également : il se forme de l'acide silicique et de l'acide sulfureux, et le brome devient libre. Chauffé très-légèrement dans le bromure silicique, le potassium s'enflamme avec explosion de la masse. Il est formé d'un atome de silicium pour trois doubles atomes de brome, =  $\text{SiBr}_3$ , et il contient, sur 100 parties, 25,34 de silicium et 74,66 de brome. Son poids atomique est 3212,23.

On n'est point encore parvenu à combiner le silicium avec l'iode.

*Fluorure silicique.* Le silicium s'unit au fluor, quand on le met en contact avec de l'acide fluorhydrique. On obtient cette com-

binaison sous la forme d'un gaz incoercible, en faisant chauffer un mélange de spath-fluor (minéral composé de fluor et de calcium), d'acide sulfurique et d'acide silicique, et en recevant le gaz sur la cuve à mercure. Il a, comme le gaz fluoride borique, les caractères d'un acide, et sera décrit lorsque nous traiterons des acides.

*Carbure de silicium.* Lorsqu'on réduit le silicium au moyen du potassium préparé en faisant rougir du carbonate potassique avec du charbon, et purifié ensuite par la fusion seulement, on obtient un mélange de silicium et de carbure de silicium. Ce corps est un peu plus foncé en couleur que le silicium pur, et donne du gaz acide carbonique par la combustion. La composition du carbure de silicium est telle, que l'acide silicique qui se forme pèse précisément autant que pesait le carbure avant la combustion; d'où il suit que le carbure de silicium est formé de 1 atome de silicium et de 4 atomes de carbone, lesquels pèsent presque autant que 3 atomes d'oxygène. La portion qui ne brûle pas dans cette opération est toujours du silicium exempt de carbone.

Le silicium s'unit aussi aux métaux, mais seulement lorsqu'au moment où il est mis en liberté, c'est-à-dire à l'état naissant, un métal se trouve là pour le recevoir. Une fois isolé, il ne se combine plus avec aucun de ces corps. Le platine, par exemple, est un de ceux qui se combinent avidement avec lui; mais on peut sans inconvénient faire rougir du silicium jusqu'au rouge blanc le plus intense dans un creuset de platine; tandis que si l'on se sert d'un vaisseau de cette espèce pour réduire le silicium, le platine se combine avec celui-ci jusqu'à bien au-dessous de sa surface.

Avant de passer à la description détaillée des oxydes et des acides formés par les métalloïdes, je traiterai encore d'un corps élémentaire problématique, qui a reçu le nom d'ozone, du cyanogène, corps halogène composé de nitrogène et de carbone, enfin du mélange gazeux qui constitue l'atmosphère terrestre.

#### *Ozone.*

Tout le monde sait que dans les expériences faites avec l'électricité de frottement, lorsqu'on fait jaillir d'une pointe une aigrette lumineuse dans l'obscurité, on sent à peu de distance une odeur rappelant celle du phosphore fumant et luisant dans l'air.



La même odeur se fait sentir également après la décharge d'une forte batterie électrique; des espaces plus grands, tels que des églises, frappés par la foudre, répandent la même odeur. La cause de cette odeur est inconnue, et a été rarement l'objet d'investigations. *Schoenbein* a récemment entrepris des recherches à cet égard, et a montré que cette odeur peut être communiquée à l'eau au moyen de l'action décomposante d'un fort appareil hydroélectrique, et surtout au moyen de l'appareil de *Grove* et à l'aide de fils de platine ou d'or. L'eau et les gaz qui s'en dégagent sont alors doués de cette odeur et la conservent longtemps, quand on ferme bien les vases dans lesquels on les a introduits. Cette odeur dépend donc d'une cause matérielle, et ne provient pas d'une irritation accidentelle des nerfs olfactifs par l'électricité.

De tous les métaux, le platine et l'or produisent seuls cette odeur. Elle se développe moins abondamment dans l'eau pure que dans une eau rendue conductrice par de l'acide sulfurique, par de l'acide phosphorique, de l'acide nitrique pur (c'est-à-dire, exempt d'acide nitreux et d'acide chlorhydrique), du sulfate sodique, du phosphate ou du nitrate potassique. Cette odeur ne se manifeste pas dans de l'eau contenant en dissolution des sels haloïdes, ni même dans l'eau renfermant des acides à un degré inférieur d'oxydation, ou des sels à oxydes moins oxygénés, susceptibles de passer à un degré supérieur d'oxydation. Quand la liqueur est partagée de telle manière que la portion électropositive soit entièrement séparée de la partie électronégative, on ne trouve la matière odorante que dans les parties de la liqueur environnant le fil positif, ou dans le gaz oxygène qui se dégage de ce dernier; mais on ne la rencontre point autour de l'électrode négatif, ni dans l'hydrogène qui s'en dégage. Il paraît résulter de là que le corps odorant appartient au nombre des corps électronégatifs, et qu'il est séparé par le courant électrique d'un corps électropositif, avec lequel il avait formé une combinaison inodore. *Schoenbein* n'a pas trouvé qu'il se dégageât, dans ses expériences, d'autres corps électropositifs que l'hydrogène. Lorsqu'on chauffe la liqueur odorante en vase clos, son odeur disparaît, mais elle reparait par le refroidissement. A chaud, la matière odorante ne peut être développée ni par l'or ni par le platine.

La raison pour laquelle d'autres métaux que l'or et le platine ne

peuvent servir à la production de cette matière odorante, paraît être que les autres métaux se combinent avec elle. Par la même raison, des corps susceptibles de passer à un degré plus élevé d'oxydation ne développent pas cette matière, car elle y reste en combinaison. Il est possible qu'il en soit de même des sels halogènes, soit que le corps halogène se sépare plus facilement, soit qu'il se combine avec le nouveau corps. Quelquefois on l'obtient dans une solution d'hydrate potassique. L'acide sulfurique mêlé de 5 à 6 fois son poids d'eau, est le moyen le plus propre à la préparation de ce corps odorant, bien que ce moyen ne réussisse pas toujours.

Lorsqu'on a dans un flacon du gaz oxygène chargé de vapeurs de ce corps odorant, l'odeur en disparaît rapidement, dès qu'on introduit dans le flacon quelques gouttes de mercure, ou du charbon, du zinc, du fer, de l'étain, du plomb, de l'arsenic, du bismuth ou de l'antimoine très-divisés, et qu'on agite ces substances dans le gaz. Il est probable qu'il est absorbé par ces substances et qu'il entre en combinaison avec elles. Le fer et le charbon en poudre exercent, dans ce cas, l'action la plus rapide. Par les sels au premier degré d'oxydation, l'odeur est détruite plus lentement. Lorsqu'on introduit pour quelques moments une lame d'or ou de platine pur, bien sèche et froide, dans le gaz oxygène odorant, cette lame acquiert la propriété d'exciter un courant hydro-électrique avec une autre lame d'or ou de platine bien pure, et le métal qui avait été exposé à l'action du gaz est alors l'élément électropositif. Mais ce courant a peu de durée. Si, au lieu d'employer le métal immédiatement, on le laisse quelque temps à l'air, il ne perd cette propriété qu'au bout de plusieurs heures. Dans le gaz hydrogène elle disparaît sur-le-champ, et le gaz oxygène, qu'on a préalablement privé de la matière odorante en l'agitant avec de la poudre de charbon ou de fer, n'a plus le pouvoir de la reproduire.

Comme ces métaux se comportent absolument de la même manière quand on les plonge pendant quelques moments dans une atmosphère renfermant du chlore ou du brôme, *Schoenbein* a été conduit à conjecturer que l'eau, telle qu'elle se rencontre dans la nature, renfermait une petite quantité d'un corps composé, dans lequel l'hydrogène se trouvait probablement uni à un corps simple, appartenant à la classe des corps halogènes, et doué,

à l'état isolé, de l'odeur que produit l'électricité. C'est pourquoi il propose de donner à ce nouveau corps le nom d'*ozone*, de ὄζω, je sens une odeur, dans le cas où son existence serait confirmée. Il espère, par des expériences continuées, parvenir à produire ce corps en quantité plus considérable, et croit que la meilleure manière de l'obtenir pourrait bien être de le recueillir sur du mercure.

### *Cyanogène.*

Ce corps remarquable fut découvert, en 1814, par *Gay-Lussac*, qui en étudia en même temps les propriétés. Il lui donna le nom de *cyanogène* (de κυάνεος, bleu), parce qu'il donne naissance, en se combinant avec le fer, au bleu de Prusse. Plus tard, *Johnston* montra que le cyanogène offre un autre état isomérique, doué de propriétés bien distinctes, et appela *paracyanogène* cette modification. Tandis que le cyanogène est un corps gazeiforme, le *paracyanogène* est un corps fixe.

Pour obtenir le carbone et le nitrogène unis dans les proportions qui produisent le cyanogène, on mêle des matières animales sèches, par exemple, du sang desséché, de la corne, des ongles, ou d'autres substances semblables, avec du carbonate potassique, et on fait rougir le tout jusqu'à ce qu'il ne s'en exhale plus rien de volatil. Dans ce cas, la potasse est réduite à l'état de potassium par le charbon, dont une autre partie, s'unissant avec le nitrogène, forme du cyanogène, qui se combine avec le métal réduit, et produit ainsi du cyanure potassique, à l'article duquel je ferai connaître plus en détail les particularités de cette opération. Le cyanogène peut être ensuite transporté, par voie de double décomposition, comme on dit, du potassium à d'autres métaux. C'est ordinairement au fer qu'on le transmet d'abord, d'où résulte le bleu de Prusse, couleur très-répendue dans le commerce. Lorsqu'on veut l'obtenir isolé, on le fait passer encore du fer au mercure. Pour cela, on met de l'oxyde mercurique en digestion avec du bleu de Prusse et de l'eau; le fer s'unit à l'oxygène du mercure et passe à l'état d'oxyde, tandis que le mercure rédnit se combine avec le cyanogène et produit du cyanure mercurique, qui reste en dissolution dans l'eau, d'où l'on peut ensuite l'obtenir, sous forme de cristaux, par l'évaporation. Cependant, si l'on veut que cette préparation soit parfaitement pure, il faut employer

quelques précautions, que j'indiquerai en décrivant le cyanure mercurique.

Quant au cyanogène, on le retire du cyanure mercurique pur et parfaitement sec, en le faisant chauffer dans une petite cornue de verre exposée à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin. La chaleur sépare le cyanogène du mercure, comme elle sépare le mercure de l'oxygène, quand on chauffe l'oxyde mercurique. Le mercure reprend la forme métallique, et le cyanogène celle de gaz, sous laquelle on peut le recueillir. Mais, pour n'en pas perdre beaucoup, ce qui serait inévitable en agissant sur l'eau, à cause de sa solubilité dans ce liquide, il faut le recueillir sur le mercure. Si le cyanure mercurique dont on se sert est humide, ou s'il contient de l'oxyde mercurique (avec lequel il peut entrer en combinaison chimique), le produit que l'on obtient est du cyanogène gazeux, contenant beaucoup de gaz acide carbonique et de gaz cyanide hydrique. Dès que le dégagement du gaz cesse, on trouve ordinairement le mercure rassemblé, sous forme métallique, à la partie supérieure ou dans le col de la cornue. Il ne devrait, à la rigueur, rien se trouver au fond de cette dernière; mais ordinairement il y reste une matière charbonneuse; ce résidu n'est pas du charbon pur, c'est du paracyanogène.

Le cyanogène appartient à la série des corps gazeux que nous appelons coercibles. Sous une pression équivalente à celle de  $3\frac{2}{3}$  à 4 atmosphères, il se condense en un liquide incolore, qui conserve encore sa fluidité à — 18 degrés, et qui réfracte la lumière avec moins de force que ne le fait l'eau. Sa densité est d'environ 0,9; par conséquent, il surnage l'eau, qui ne paraît pas le dissoudre en quantité notable. La manière la plus facile d'obtenir le cyanogène liquide consiste à introduire du cyanure mercurique dans un tube de verre recourbé, et fermé à l'une de ses extrémités; on soude ensuite l'orifice, puis on chauffe le bout contenant le cyanure, en le plaçant au-dessus d'une lampe à esprit-de-vin, et en rafraîchissant l'autre bout, dans lequel le cyanogène se condense alors. Si l'on ouvre ensuite le tube, le cyanogène se volatilise avec rapidité, en produisant du froid, mais sans faire explosion.

Le gaz cyanogène est sans couleur. Il a une odeur forte, pénétrante, difficile à décrire, qui produit des picotements dans la partie antérieure du nez, et une sensation toute particulière

dans les yeux. Sa densité est de 1,8064. Il peut supporter une température très-élevée, dans des vaisseaux de verre ou de porcelaine, sans se décomposer. L'eau en absorbe 4 fois  $\frac{1}{2}$ , et l'alcool jusqu'à 23 fois (d'après *Johnston*, 40 fois) son volume. Les solutions dans ces deux liquides prennent peu à peu une teinte brune, et déposent une matière noire ou d'un brun noir. Il est soluble dans l'éther et dans l'huile de térébenthine. L'étincelle électrique le décompose peu à peu, d'après les expériences de *Davy*, en faisant déposer du charbon, et sans altérer le volume du gaz. Quand on le fait passer sur du fer chauffé au rouge blanc, il se décompose également; du nitrogène est mis à nu, et du charbon se dépose sur le fer. Il est susceptible de prendre feu, et brûle avec une flamme bleuâtre, nuancée de pourpre. Mêlé avec du gaz oxygène, il devient capable d'être enflammé par l'étincelle électrique, et de détoner violemment dans des vaisseaux clos. Du gaz cyanogène et du gaz oxygène mêlés ensemble ne se combinent point, d'après les expériences de *Wahler*, quand on les met en contact avec du platine spongieux, à la température ordinaire; mais si l'on expose le même platine spongieux chaud, quoique non rouge, à un courant de gaz cyanogène dans l'air atmosphérique, le métal commence aussitôt à rougir, ce qui dure aussi longtemps que le contact avec le gaz. Si on dirige un courant de ce dernier sur un oxyde métallique rouge, par exemple, sur l'oxyde de cuivre, il se convertit en un mélange de gaz acide carbonique et de gaz nitrogène, dont le premier occupe un volume précisément double de celui du second. Or, comme le gaz acide carbonique contient la moitié de son volume de carbone, il résulte de là que le gaz cyanogène est composé d'un volume de carbone gazeux et d'un volume de gaz nitrogène. On trouve, d'après la densité du gaz, que ces deux volumes y sont condensés en un seul. En poids, il est composé, sur cent parties, de 45,906 de carbone, et 54,094 de nitrogène. En partant de là pour calculer la densité du gaz cyanogène, on la trouve de 1,80645, ainsi que je l'ai déjà dit plus haut.

Le poids atomique du cyanogène est 163,638. Le symbole du cyanogène devrait être NC, N et C étant les symboles du nitrogène et du carbone; mais il est plus commode de le désigner par un symbole particulier, pour lequel nous choisirons Cy. A l'instar des corps halogènes simples, il se combine de préférence par deux

atomes doubles avec d'autres corps. Le Cy pèse 327,276, et il contient deux atomes de carbone et deux atomes de nitrogène.

Le cyanogène est décomposé par les liquides oxydants : ainsi, le sulfate manganique est réduit par lui à l'état de sulfate manganoux, et lui-même se convertit, dans cette opération, en un mélange de gaz acide carbonique et de gaz nitrogène. Les dissolutions des alcalis et des terres alcalines le décomposent également ; elles l'absorbent, et acquièrent ainsi une teinte brune.

Le cyanogène fait partie de la classe des corps que nous désignons sous le nom de halogènes. A la vérité, il ne se combine pas d'une manière directe avec la plupart des métaux, parce que ses affinités sont très-faibles ; mais une fois qu'il est uni à eux, la combinaison constitue un sel. Quand on fait chauffer du potassium dans du gaz oxygène, il s'enflamme et brûle, et le produit est du cyanure potassique, comme celui de la combustion du potassium dans le gaz chlore est du chlorure potassique. Ces deux composés sont des sels solubles dans l'eau ; et le cyanure mercurique, dont on se sert pour obtenir le cyanogène, a tant de ressemblance avec les sels que forme l'oxyde mercurique, qu'on l'a pris pendant longtemps pour un de ces sels. Si l'on fait chauffer du platine, de l'or ou du cuivre dans le gaz cyanogène, aucune action n'a lieu de la part de ces métaux, même à la chaleur rouge ; mais le cyanogène peut se combiner avec eux par la voie humide et au moyen de doubles décompositions, ainsi que je le ferai voir dans la suite.

Le paracyanogène est le corps charbonneux qui reste après la préparation du cyanogène au moyen du cyanure mercurique. D'après *Johnston*, on en obtient une quantité plus grande en prenant le corps brun noirâtre qui se dépose d'une dissolution de cyanogène dans l'alcool, pendant la décomposition du premier, ou d'une dissolution d'acide cyanhydrique dans l'eau, en le séchant bien, et en l'exposant dans une cornue à l'action de la chaleur, qu'on pousse peu à peu jusqu'au rouge. Il se forme alors une petite portion de carbonate ammoniac et des traces d'eau, qui sont volatilisées par la chaleur, tandis que le paracyanogène reste dans la cornue.

*J. Brown* a fait connaître un autre mode de préparation. On se procure un tube de fer fermé par un bout, et dont l'autre peut être bouché hermétiquement au moyen d'un bouchon en fer, muni d'un tube de dégagement très-court, large de quelques li-

gnes, et rempli d'une bouillie de gypse qu'on laisse sécher parfaitement. Après avoir introduit du cyanure mercurique dans le tube de fer et bien fermé l'extrémité ouverte, on le chauffe dans des charbons ardents jusqu'au rouge obscur, et on le maintient à cette température. Le gypse perd peu à peu son eau de combinaison, et devient poreux; mais ses pores offrent aux corps volatils une issue si étroite, que la décomposition du cyanure mercurique s'opère sous une très-forte pression, sous laquelle le cyanogène devient fixe, et se transforme, suivant *Brown*, en paracyanogène, tandis que le mercure s'échappe à travers les pores du gypse. Quand ce métal a cessé de se dégager, on laisse refroidir le tube, et on en retire le paracyanogène (1).

*H. Thaulow* a proposé de préparer le paracyanogène par le moyen suivant: On chauffe dans une cornue du cyanure argentique desséché. Par l'action de la chaleur le sel est décomposé, il se dégage du cyanogène, et la masse finit par donner lieu au phénomène de l'éclair, de sorte qu'on croirait qu'elle prend feu pour un moment. Le cyanure argentique a alors abandonné la moitié de son cyanogène, et ce qui reste se trouve transformé en paracyanure. Le phénomène de lumière qu'on observe se produit au moment où le cyanogène passe à l'état de paracyanogène, et le composé est du nombre de ceux qui ont déjà été cités au commencement de cet ouvrage, à l'article *Isomérisie*; car, d'après les expériences de *Thaulow*, les combinaisons du cyanogène avec les métaux proprement dits passent, à une certaine température, avec dégagement de lumière, à l'état de paracyanures, après avoir abandonné auparavant une partie de leur cyanogène sous forme de gaz (2). Mais les combinaisons du cyanogène avec les radicaux métalliques des alcalis et des terres alcalines retiennent à une température élevée leur cyanogène, qui n'éprouve aucune altération. — Après avoir subi ce changement, le cyanure argentique supporte la chaleur la

(1) *Brown* a prétendu que ce cyanogène, chauffé au rouge blanc dans un vase dont l'issue au gaz nitrogène, sans qu'il puisse y avoir renouvellement d'air, se racornissait et abandonnait du nitrogène, en laissant à la fin une masse noirâtre, agglomérée, qui, après le refroidissement, n'était plus du charbon, mais du silicium. Jusqu'à présent, la métamorphose de ce charbon dans le radical de l'acide silicique n'a réussi à aucun autre chimiste.

(2) L'éclair observé dans ce cas est déjà connu depuis longtemps; mais le produit ainsi obtenu fut considéré comme une combinaison du carbone avec le métal, jusqu'à ce que *Thaulow* prouva que ce produit était un paracyanure.

plus intense sans s'altérer davantage. Il se présente alors sous forme d'une masse demi-métallique, d'un gris plombé. L'acide nitrique étendu dissout la majeure partie de l'argent qu'il renferme, et laisse du paracyanogène contenant de l'argent, et ayant l'aspect d'un corps brun, terreux, qu'on lave bien, qu'on sèche, et qu'on dissout ensuite dans l'acide sulfurique concentré et pur. Lorsqu'on verse cette solution brune et liquide goutte à goutte dans de l'eau froide, et qu'on agite le mélange, le paracyanogène se dépose peu à peu au fond du vase, tandis que le liquide surnageant reste incolore. On recueille le dépôt sur un filtre, on le lave tant que l'eau qui passe renferme encore des traces d'argent et d'acide sulfurique, et on le sèche. Dans cet état, le paracyanogène forme des grumeaux bruns, terreux, qu'il est facile de réduire en une poudre brune.

Le paracyanogène charbonneux, obtenu par un des procédés cités en premier lieu, possède une couleur beaucoup plus foncée; mais, par la trituration, il acquiert cette même nuance brune. Le paracyanogène n'est ni fusible, ni volatil. Chauffé à l'air jusqu'au rouge, il brûle, mais très-difficilement. *Johnston* annonce qu'il ne se forme alors, au commencement, que du gaz acide carbonique, jusqu'à ce que la moitié du carbone soit brûlé; après quoi, il reste une combinaison de 1 atome de carbone et de 2 de nitrogène, ayant pour formule  $\equiv \text{CN}$ ; cette combinaison est beaucoup plus difficile à brûler, et donne, par la calcination avec du chlorate potassique, des volumes égaux de gaz acide carbonique et de gaz nitrogène, tandis que le paracyanogène fournit 2 volumes d'acide carbonique contre 1 volume de nitrogène. Les propriétés de ce nitrure de carbone n'ont pas été examinées.

Les propriétés du paracyanogène ont été très-peu étudiées, et sont, pour cette raison, encore peu connues. Les expériences de *Johnston*, confirmées par *Thaulow*, nous apprennent seulement que le paracyanogène se dissout dans les acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique concentrés, et qu'il est précipité par l'eau de sa solution dans les deux derniers acides. A l'aide de la digestion, il se dissout également dans les solutions concentrées, les alcalis caustiques et carbonatés; mais, selon toute probabilité, il s'opère alors des réactions chimiques qui ne sont pas encore connues.

Le paracyanogène ouvre à l'expérience un très-beau champ.



Ses combinaisons avec l'hydrogène, avec le soufre et le phosphore, sont encore à préparer et à étudier; de même, il reste encore à examiner la manière dont le paracyanogène se comporte, à des températures élevées, avec les corps halogènes et les métaux. Très-probablement il est contenu dans les combinaisons métalliques que nous avons considérées jusqu'à présent comme de simples carbures, par exemple, dans l'acier. En effet, on sait que les forgerons transforment le fer en barre, à sa surface, en acier, en le faisant rougir, après l'avoir entouré de morceaux d'étoffe de laine, ou en l'enduisant d'une solution de sel de lessive de sang, en le séchant et le calcinant avec ce vernis de cyanure potassique et ferreux. L'étude exacte de ce corps peut devenir une source féconde en découvertes importantes.

*Thaulow* pense que le poids atomique du paracyanogène n'est que la moitié de celui du cyanogène, et il fonde sa supposition sur le fait que le cyanure argentique perd, par sa transformation en paracyanure, la moitié de son cyanogène; de sorte que le paracyanure argentique qui reste a pour formule  $\text{Ag} + \text{CN}$ , ou  $2\text{Ag} + \text{CN}$ . Mais cette seule preuve n'est pas suffisante; car plusieurs combinaisons des corps halogènes avec les métaux sont décomposées par la chaleur, de telle manière que la moitié du corps halogène se volatilise, et que l'autre moitié résiste à l'action de la chaleur. Le paracyanure est proportionnel à l'oxyde argenteux. Le gaz qui se développe quand on soumet le cyanure argentique à la distillation sèche, et dont le dégagement s'arrête aussitôt que le phénomène de l'éclair a eu lieu, est regardé par *Thaulow* comme une troisième modification isomérique de la combinaison  $\text{CN}$ . Mais les expériences à ce sujet n'ont pas été assez multipliées pour qu'on puisse résoudre cette question péremptoirement. Je vais pourtant citer les observations sur lesquelles *Thaulow* fonde sa conjecture. Le gaz recueilli sur le mercure est incolore; il répand une forte odeur, différente de celle du cyanogène ordinaire; il irrite les yeux et les organes de la respiration comme ce dernier, mais à un plus haut degré, et il provoque, même quand il n'a été respiré qu'en très-petite quantité, des vomissements et un malaise qui dure pendant quelques heures. Ce gaz a la même densité et la même composition que le cyanogène, il jouit aussi de la même combustibilité. A  $-4^\circ$ , il se condense, sans le concours d'une pression plus forte, en un liquide transparent comme l'eau et très-

fluide, qui conserve son état même à zéro, sans que sa tension paraisse sensiblement augmenter. L'eau le dissout entièrement, et en absorbe, à  $+ 15^{\circ}$ , quatre fois son volume. La solution rougit le papier de tournesol, et ne tarde pas à déposer du paracyanogène, en répandant ensuite l'odeur du cyanogène ordinaire. Le potassium et le sodium brûlent dans ce gaz et se transforment en sels, qui se dissolvent facilement dans l'eau, et qui, sous cette forme, se décomposent rapidement. La solution concentrée de potasse caustique dissout ce gaz avec rapidité, et en produisant instantanément un dépôt de paracyanogène. Lorsque la solution potassique est étendue, elle prend, en absorbant le gaz, une couleur jaune clair, sans qu'il s'y forme un dépôt. Si l'on sature alors la liqueur alcaline complètement avec de l'acide nitrique, elle ne donne point de précipité bleu avec les sels ferriques. La même chose arrive avec la solution du sel obtenu par la combustion du potassium dans ce gaz. Les précipités que ce sel produit dans les solutions des sels plombiques et argentiques sont, surtout les précipités argentiques, plus solubles dans l'acide nitrique que le cyanure argentique ordinaire. Si la différence de propriétés entre ce gaz et le cyanogène venait à se confirmer, on pourrait appeler *métacyanogène* la modification isomérique du cyanogène qu'il renferme. Les trois espèces de cyanogène seraient alors représentées par les symboles  $Cy\alpha$  (cyanogène),  $Cy\beta$  (paracyanogène) et  $Cy\gamma$  (métacyanogène). On a donné au paracyanogène le symbole  $pCy$ ; mais le symbole précédent s'accorde mieux avec la valeur des symboles destinés à exprimer l'état allotropique des corps simples.

Le cyanogène ne se combine que par des voies indirectes avec l'oxygène. Il forme avec lui deux acides isomériques, l'acide cyanique et l'acide fulminique, qui sont composés de 1 équivalent de cyanogène et de 1 atome d'oxygène, d'où la formule  $\equiv CyO$ ; et, d'après *Johnston*, le paracyanogène forme un acide composé de 2 équivalents de cyanogène et de 1 équivalent d'oxygène, et qu'il appelle acide paracyanique. Tous ces composés seront décrits à l'article *Acides*.

Le cyanogène ne se combine avec l'hydrogène, ni par la compression, ni par l'action de l'étincelle électrique; mais quand on traite des cyanures métalliques par un acide, le métal s'oxyde aux dépens de l'eau, et le cyanogène s'unit avec l'hydrogène. La com-

binaison est désignée sous le nom d'*acide prussique* ou d'*acide cyanhydrique*. C'est un liquide très-volatil, sur la description duquel je m'étendrai à l'article *Hydracides*.

*Millon* a essayé de prouver qu'il existe une combinaison de cyanogène avec le *nitrogène*, correspondante à celles que les corps halogènes simples forment avec ce corps. A cet effet, il traita le chlorure nitreux par une dissolution modérément concentrée de cyanure potassique. Ces produits se décomposèrent réciproquement, en donnant lieu à un faible dégagement de gaz. En mettant ensuite ce gaz, préalablement mêlé d'air, en contact avec du phosphore, il vit ce corps s'enflammer, comme cela arrive avec le chlorure nitreux; et lorsqu'il approcha un peu de phosphore de la surface du liquide, de manière à atteindre le gaz qui s'en élevait, il y eut une explosion telle, que le vase fut brisé. Mais rien ne prouve que les effets observés n'étaient pas produits par du chlorure nitreux non décomposé. S'il existait une pareille combinaison, elle aurait pour formule  $CN^2$ .

*Phosphure de cyanogène.* *Cenedella* assure que l'on obtient une combinaison du cyanogène avec le phosphore, en mêlant 20 grains de cyanure mercurique avec 5 grains de phosphore, en chauffant le mélange avec précaution dans un tube de verre, muni d'un petit récipient. L'opération est dangereuse, et la masse détone facilement. Mais lorsqu'on réussit, il se condense dans le récipient un sublimé blanc, sans forme déterminée, qui répand à l'air une odeur tant de cyanogène que de phosphore, et qui est si volatil, que par voie de sublimation il peut être facilement porté d'un point du vase à un autre. A l'état sec, il ne rougit pas le papier de tournesol; mais quand il est humide, il produit cet effet sur-le-champ. L'eau le dissout parfaitement en le transformant en acide phosphoreux et en acide cyanhydrique, d'où il résulte qu'il a pour formule  $PCy^3$ . Il s'unit à une plus grande quantité de phosphore, et devient par là jaune et pulvérulent. Il s'enflamme à l'air, et brûle avec une flamme verte. L'eau le dissout avec un fort dégagement de chaleur, et avec formation d'un dépôt de phosphore. Sa combinaison avec le potassium s'opère tranquillement; le composé se dissout dans l'eau avec dégagement d'acide cyanhydrique et de gaz phosphure hydrique, et formation de phosphate potassique.

Le cyanogène s'unit au *soufre* en plusieurs proportions, et toutes

ces combinaisons sont des corps halogènes. Mais il est impossible de les produire en chauffant le soufre avec du gaz cyanogène. On se les procure combinées avec du potassium, en faisant agir du sulfure de potassium sur du gaz cyanogène, ou en fondant ensemble du cyanure potassique et du soufre. En faisant l'histoire des hydracides, je dirai ce que nous savons sur les combinaisons de ces corps.

Le cyanogène se combine avec les corps halogènes simples, de même que ceux-ci s'unissent entre eux. Les combinaisons qui résultent de là sont toutes plus ou moins vénéneuses, de sorte qu'il faut prendre des précautions quand on les prépare.

*Chlorures de cyanogène.* Le chlore se combine avec le cyanogène. On peut, par des voies différentes, obtenir trois combinaisons, dont la première est un gaz facilement coercible à la température moyenne de l'air; la seconde, au contraire, un liquide oléagineux, et la troisième un corps solide. Celle-ci a été découverte par *Sérullas*, à qui l'on est aussi redevable de connaître exactement la première. D'abord ce chimiste admit, dans la combinaison solide, un contenu en chlore deux fois aussi grand que dans la combinaison gazeuse; mais il trouva plus tard que toutes les deux contiennent la même quantité de chlore, et qu'elles sont par conséquent des modifications isomériques d'un même composé.

Le *chloride cyanique volatil* avait déjà été observé par *Berthollet*, qui lui donna le nom d'*acide prussique oxygéné*. *Gay-Lussac* fit voir ensuite que ce produit est composé de volumes égaux de chlore et de cyanogène, et *Sérullas* a décrit depuis peu la manière de l'isoler, ainsi que plusieurs de ses propriétés. Voici la méthode à suivre pour le préparer. On remplit un grand flacon de gaz chlore, et l'on y introduit ensuite, pour chaque mesure de dix pouces cubes, un gramme et demi de cyanure mercurique pulvérisé et humide. On bouche de suite le flacon, et on le laisse dix à douze heures dans un endroit obscur. Au bout de ce temps, le chlore est combiné avec le mercure et avec le cyanogène. Le *chloride cyanique* est gazeux, et il occupe la place du gaz chlore. On refroidit ensuite artificiellement le flacon jusqu'au-dessous de  $-18$  degrés, terme auquel le *chloride cyanique* se condense et prend la forme solide. On remplit alors le flacon de mercure, dont la température doit être inférieure à  $-18$  degrés; on y adapte un bouchon de liège à travers lequel passe un tube, auquel on assujettit, à peu

près comme dans l'exemple cité pl. I, fig. 13, un autre tube rempli de chlorure calcique, à travers lequel le gaz doit passer en sortant du flacon. Tout étant ainsi disposé, on laisse le mercure s'échauffer peu à peu; le chlorure cyaneux reprend la forme gazeuse, et l'on peut alors le recueillir sur la cuve à mercure. En traversant le chlorure calcique, il se dépouille de son eau. Le traitement par le mercure à froid a pour but d'expulser du flacon l'air atmosphérique et le gaz chlore en excès.

*Sérullas* a simplifié plus tard cette méthode de préparation. Dès que la température du chlorure de cyanogène gazeux est descendue jusqu'au terme de la cristallisation, il y ajoute assez d'eau pour que celle-ci forme environ  $\frac{1}{25}$ , ou un peu plus du volume primitif du gaz chlorure de cyanogène. Par ce moyen, les cristaux fondent et se dissolvent. On distille la liqueur dans une petite cornue, et on fait passer les gaz dans un flacon refroidi artificiellement, à travers un tube rempli de chlorure calcique, et muni d'une boule pour recevoir l'eau. Lorsqu'on chauffe légèrement la cornue, le gaz se dégage avec effervescence, et, après avoir perdu son eau par le contact du chlorure calcique, il vient se condenser dans le flacon refroidi, en un liquide qui ne tarde pas à se solidifier. On peut conserver le chlorure de cyanogène dans un flacon qui soit bouché d'une manière solide et hermétique, et qu'on n'ouvre pas sans l'avoir préalablement refroidi au-dessous de  $-12^{\circ}$ . Si on débouchait le flacon sans avoir pris cette précaution, tout son contenu s'échapperait avec explosion. Lorsque, avant de fermer le flacon, on y verse une petite quantité d'eau, la masse devient moins volatile, et elle se sépare en deux couches, dont l'une est de l'eau saturée de chlorure de cyanogène, et dont l'autre, plus pesante, paraît être une combinaison chimique d'eau et de chlorure de cyanogène. Dans cet état, on peut ouvrir le flacon à la température ordinaire de l'air, sans perte considérable.

Le chlorure cyanique est un gaz très-coercible. Il n'a point de couleur, répand une odeur si forte qu'elle est insupportable, rend les yeux larmoyants, et cause de la douleur en touchant aux portions de peau dépouillées d'épiderme. A  $-18$  degrés, il se condense et cristallise en longues aiguilles prismatiques, qui, à cette température, n'ont point d'odeur, ou n'en ont qu'une très-faible. A  $-15$  degrés, il entre en fusion et devient liquide; à  $-12$  degrés, il bout; à  $+20$  degrés, il a besoin d'une pression de quatre

atmosphères pour se condenser, et alors il produit un liquide incolore, transparent. Lorsque l'on fait passer du gaz chlorure cyanique dans un tube de verre fermé à la lampe à l'un de ses bouts et un peu effilé à l'autre, en plongeant le bout ouvert du tube dans un vase rempli de ce gaz, et en refroidissant le tube lui-même jusqu'au-dessous de  $-20$  degrés, le gaz se condense dans le tube, dont on peut alors fermer l'extrémité béante. En faisant chauffer ensuite le tube, on obtient le chlorure cyanique sous forme liquide, par l'effet de sa propre pression.

L'eau absorbe vingt-cinq fois son volume de ce gaz, et l'abandonne par l'ébullition, sans qu'il ait subi aucun changement. La dissolution ne rougit point le tournesol et ne précipite pas les sels d'argent; on peut la conserver longtemps sans qu'elle se décompose. L'alcool absorbe cent, et l'éther cinquante fois son propre volume de gaz chlorure cyanique. Les bases salifiables le décomposent, et détruisent le cyanogène. Ce gaz a la propriété de colorer les sels ferreux en vert. Pour produire ce phénomène, il faut mettre du chlorure cyanique dans une dissolution d'un sel ferreux, et ajouter ensuite un peu d'alcali libre. On ne doit point ajouter ce dernier avant le chlorure, parce qu'alors celui-ci serait décomposé. Le chlorure cyanique est composé, sur 100 parties, de 57,493 de chlore et 42,507 de cyanogène, ce qui fait un volume égal de l'un et de l'autre, sans condensation des gaz; sa densité est  $= 2,12444$ .

Lorsque, dans la préparation du chlorure cyanique, le flacon est exposé à la lumière solaire, il se produit une combinaison autre que celle qui vient d'être décrite. Ce nouveau composé n'est point gazeux, mais oléagineux, jaune et pesant. La meilleure manière de l'obtenir consiste à mettre du gaz chlore en contact, sous l'influence d'un soleil ardent, avec une dissolution concentrée de cyanure mercurique; il se rassemble alors au fond du liquide. Cette liqueur jaune et oléagineuse a l'odeur du chlorure cyanique. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. Si l'on verse de l'eau dans la dissolution alcoolique, il se précipite un corps cristallin, semblable à du camphre: le corps oléagineux se trouve décomposé, et il se dégage un mélange de trois quarts de gaz nitrogène et un quart de gaz acide carbonique. L'eau produit le même changement, même sans alcool, mais avec beaucoup plus de lenteur. La nature du corps oléagineux ne paraît pas être

encore bien connue. Il se produit aussi quand on mêle du gaz chlore humide avec du gaz chlorure cyanique humide, et qu'on expose le mélange à la lumière ; mais alors il se forme encore un autre corps, qui est solide, dur, doué d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, et dont on ignore la composition. Quand on expose à la lumière solaire un mélange humide de gaz acide cyanhydrique et d'un excès de gaz chlore, il se produit aussi un autre corps solide, insoluble dans l'eau et fétide, qui exhale de l'acide chlorhydrique à l'air, et dont la composition n'est point encore connue non plus.

D'après *Sérullas*, il paraît exister une combinaison de chlorure de carbone et de chlorure hydrique, qui prend naissance quand on distille le chlorure cyanique jaune et oléagineux, précédemment décrit, avec du chlorure calcique et du carbonate de la même base, réduit en poudre fine. Il se produit alors, avec une vive effervescence, un liquide oléagineux, et il se sublime à la fin du chlorure de carbone. En soumettant le premier à une seconde distillation, on obtient pour résidu une petite quantité de chlorure de carbone, et on l'a alors à l'état de pureté. Il est limpide et incolore, doué d'une odeur acide piquante, et d'une saveur douceâtre. Il est insoluble dans l'eau, et laisse sur le papier une tache huileuse, qui ne tarde pas à disparaître. Les solutions alcalines ne le décomposent pas, ou du moins avec une lenteur extrême.

Le *chlorure cyanique solide* a été découvert par *Sérullas*, qui lui a donné le nom de *perchlorure de cyanogène*. Pour l'obtenir, on prend une bouteille de la capacité d'un peu plus d'un litre; on y introduit d'abord du gaz chlore bien sec, jusqu'à ce que l'air atmosphérique en soit expulsé, puis on y fait entrer un gramme d'acide cyanhydrique anhydre; on la bouche, et on l'expose pendant quelques jours à la lumière solaire. Le gaz chlore se convertit en gaz acide chlorhydrique, et le chlorure cyanique cristallise sur la paroi interne du verre. Trop d'acide cyanhydrique produit une masse d'un rouge foncé, semblable à du suif, qu'une plus grande quantité de chlore convertit en chlorure cyanique. On chasse le gaz acide chlorhydrique de la bouteille en y soufflant de l'air sec; on y verse un peu d'eau, et on y introduit quelques fragments de verre, au moyen desquels on détache le chlorure. Une fois que ce corps est retiré, on le fait sécher et on le

distille. Il est alors blanc et cristallisé en aiguilles. Il a une odeur âcre, analogue à celle de la souris, et une saveur faible. Sa densité est de 1,32. Il entre en fusion à  $+ 140$  degrés, et se sublime à  $+ 190$ . La densité de son gaz est, suivant *Bineau*, = 6,39. Peu soluble dans l'eau froide, il est décomposé par l'eau bouillante. L'éther et l'alcool le dissolvent, et l'eau le précipite ensuite de la dissolution. Il est très-délétère. Il se compose, comme le chlorure volatil, d'un atome de cyanogène et d'un atome de chlore; de là sa formule, =  $CyCl$ ; mais sous forme de gaz sa densité est trois fois aussi grande, de sorte qu'il renferme par chaque volume  $1 \frac{1}{2}$  volume de gaz cyanogène et  $1 \frac{1}{2}$  de chlore, les trois volumes étant condensés en 1 volume, tandis que le chlorure gazeux renferme, pour chaque volume, seulement  $\frac{1}{2}$  volume de chacun de ses constituants, réunis sans aucune condensation. Il est digne de remarque que si ces trois états isomériques, cités à l'article *Cyanogène*, existent réellement, les trois combinaisons que nous venons de décrire peuvent contenir chacune un cyanogène différent.

*Cyanamide*, découvert par *Liebig*. Lorsqu'on verse de l'ammoniac sur du chlorure cyanique et qu'on chauffe le tout, le chlorure se transforme en une poudre terne qui est soluble en petite quantité dans l'eau bouillante, et se dépose, pendant le refroidissement, sous forme de flocons blancs. Ce corps prend aussi naissance, sans le concours de l'eau, quand on expose le chlorure cyanique à l'action du gaz ammoniac sec. Il se forme alors, avec dégagement de chaleur, une poudre blanche que l'on lave avec de l'eau, pour en extraire le sel ammoniac. Par l'action de la chaleur, ce corps donne un sublimé cristallin, contenant tout le chlore, et laisse une substance jaune, qui disparaît à une température élevée, en se résolvant en gaz cyanogène et en gaz nitrogène. La potasse caustique chaude la dissout difficilement et avec dégagement d'ammoniac. Lorsqu'on neutralise la solution par l'acide acétique, il se précipite un autre corps, qui n'a pas encore été examiné. Suivant une analyse, à laquelle *Liebig* n'ajoute cependant pas trop de valeur, parce que les circonstances n'étaient pas favorables à un examen complet, cette substance était composée de  $Cl + 6C + 10N + 8H$ . Si l'on ajoute tout le carbone au nitrogène, de manière à former du cyanogène, il reste  $2NH^2$ , ou 2 doubles atomes du corps, que l'on regarde comme un élément des amides; c'est pourquoi *Liebig* appelle ce corps *cyana-*



*mide*. Mais il me paraît trop prématuré de donner à ce corps un nom rationnel; nous ignorons encore s'il est dans la nature des corps halogènes de se combiner avec  $\text{NH}^2$ . Mais en admettant que le corps en question renferme, par exemple,  $3\text{Cy} + 2\text{NH}^2$ , combiné avec 1 atome de chlore, ou, ce qui serait plus probable, une combinaison de  $2\text{CyNH}^2 + \text{CyCl}$ , la présence du chlore aurait dû être exprimée dans le nom rationnel.

Le bromide cyanique s'obtient, d'après *Sérullas*, en mêlant deux parties de chlorure mercurique avec une partie de brôme, dans une petite cornue tubulée. La combinaison a lieu avec un fort dégagement de chaleur. C'est pourquoi il faut, pour ne pas perdre beaucoup de brôme, refroidir la cornue dans un mélange de glace et de sel. Quand on n'aperçoit plus de vapeurs rutilantes, on adapte un flacon sec à la cornue, on plonge ce flacon dans un mélange réfrigérant, et on fait chauffer le contenu de la cornue. Le bromide cyanique passe alors, et se dépose dans le flacon, sous la forme de cristaux cubiques incolores. Il a une odeur très-pénétrante, devient gazeux à  $+15$  degrés, se dissout très-facilement dans l'eau et l'alcool. *Bineau* assure que ce corps n'est pas si volatil que *Serullas* l'a indiqué, et que son point d'ébullition est au-dessus de  $40^\circ$ . Par la combustion, le gaz donne, d'après ses expériences, un volume de gaz acide carbonique égal au sien. Il s'ensuit qu'il est composé, comme le chlorure cyané gazeux, de 1 volume de gaz cyanogène et de 1 volume de brome gazeux, qui s'unissent sans condensation, pour former  $\text{CyBr}$ ; sa densité, à l'état de gaz, est  $= 3,607$ . Les bases salifiables le décomposent, comme le chlorure cyané.

*Iodide cyanique*. On l'obtient, d'après *Wöhler*, quand on fait chauffer doucement un mélange d'iode et de cyanure mercurique, ou mieux encore de cyanure argentique. *Wackenroder* se sert, pour le préparer, d'un tube de verre large et fermé par un bout, dont on étire en une pointe déliée l'autre bout, après y avoir introduit un mélange très-intime de  $1 \frac{1}{2}$  grammes de cyanure mercurique et de 3 grammes d'iode. Tout étant ainsi disposé, on recourbe le tube à angle droit, à l'aide de la lampe à souffler le verre, et on introduit la portion du tube qui renferme le mélange dans un bain d'huile; de telle manière que le côté vide se trouve placé horizontalement en dehors du bain, et puisse être refroidi. On chauffe l'huile jusqu'à  $+135^\circ$ , et on la maintient pendant

deux heures à cette température. Après ce temps, l'iodide cyanique se trouve sublimé dans le côté horizontal du tube, tandis que le côté vertical renferme l'iodure mercurique. Si l'on désire conserver ce produit pendant quelque temps, on étire le tube près de sa courbure, et on ferme la pointe à la lampe. L'iodide cyanique se sublime sous forme d'un produit lanugineux, composé de petites aiguilles blanches et ténues. Il a une saveur âcre particulière, et une odeur également particulière, qui excite le larmolement. Il est très-soluble dans l'eau, et ne réagit point sur l'amidon. Il se dissout dans l'alcool, l'éther et les huiles volatiles. La potasse le décompose en cyanure potassique et iodate potassique. Avec le mercure, sa dissolution produit de l'iodure mercurique, dont la formation est accompagnée d'un dégagement de cyanogène. Avec le gaz sulfide hydrique, il donne de l'acide iodhydrique, de l'acide cyanhydrique, et du soufre, qui se sépare. Suivant *Sérullas*, il est composé de 82,8 parties d'iode et de 17,2 de cyanogène, qui correspondent, à volumes égaux d'iode et de cyanogène, =  $CyI$ .

Il existe encore une autre combinaison de carbone et de nitrogène, qui joue également le rôle d'un corps halogène. Elle a été découverte par *Liebig*, qui lui a donné le nom de *melton*. Elle est composée de 6 atomes de carbone et de 4 équivalents de nitrogène. Sa production se trouve tellement liée à l'histoire du sulfocyanogène, que je ne ferai sa description qu'à l'article consacré à ce corps.

#### *Air atmosphérique.*

Par *atmosphère* de la terre, nous entendons une couche de corps gazeux qui entoure la surface du globe. Les substances qui la composent n'ont pas assez de cohésion pour prendre la forme solide ou liquide, et sous l'influence de leur calorique latent elles résistent à l'action de la pesanteur et des autres forces mécaniques qui cherchent à leur donner plus de consistance. Elles ne sont retenues que par l'attraction de la masse terrestre, sans laquelle elles se répandraient dans l'espace infini. C'est ce qui fait qu'elles sont plus denses que partout ailleurs à la surface de la terre, où l'attraction agit avec plus d'énergie, et que leur densité diminue à mesure qu'elles s'élèvent, de manière qu'elles se terminent enfin par un espace vide.

Les recherches de *Faraday* ont mis hors de doute que les substances gazeuses, comme celles qui sont liquides, ont une surface horizontale à un degré de ténuité qui varie pour chaque corps à chaque température. Ainsi, par exemple, dans un espace clos, contenant de l'acide sulfurique, du mercure et d'autres substances peu volatiles, conjointement avec de l'air, les vapeurs de ces corps ne s'élèvent que jusqu'à une certaine hauteur au-dessus de la surface du liquide; ce dont on peut facilement se convaincre au moyen des réactifs que l'on tient à des hauteurs différentes. Que, dans un long vase cylindrique, on suspende des feuilles d'or à diverses hauteurs sur du mercure, et qu'ensuite on laisse l'appareil en repos, les feuilles s'amalgament jusqu'à une certaine hauteur, mais point au-dessus, et cet effet n'a lieu à zéro que très-près de la surface du métal; tandis qu'à  $+ 10$  degrés il se manifeste à quelques pouces de hauteur, et qu'à  $+ 20$  degrés il atteint déjà jusqu'à dix pouces. Il suit donc de là que les corps évaporés qui font partie de l'atmosphère ne s'élèvent pas aussi haut que l'air proprement dit, et que leur surface horizontale se maintient bien au-dessous de celle de ce dernier.

Pendant longtemps on a été partagé sur la question des limites de l'atmosphère. *Laplace* avait bien cherché à démontrer, par les lois de la gravitation, que l'atmosphère ne peut point s'étendre à l'infini; mais c'est à *Wollaston* que nous devons les arguments les plus concluants contre cette hypothèse. Si l'univers était rempli d'un air atmosphérique excessivement rare, chacun des corps qu'il contient devrait en condenser autour de lui une quantité proportionnelle à sa masse et à sa force d'attraction; de manière que, dans notre système planétaire, le soleil, Jupiter et Saturne devraient être entourés d'atmosphères beaucoup plus considérables que celle de la terre. Mais, en observant le passage de Vénus devant le disque du soleil, *Wollaston* n'a pu apercevoir aucune trace de la réfraction qui aurait dû avoir lieu si ce dernier astre était réellement entouré d'une enveloppe gazeuse, augmentant peu à peu de densité. Les observations des éclipses des satellites de Jupiter prouvent suffisamment aussi que Jupiter n'est point entouré d'une atmosphère; d'où il résulte que l'atmosphère est une particularité propre à la terre, et que, par conséquent, elle doit avoir des limites bien tranchées.

On peut calculer la hauteur de l'atmosphère d'après l'état du

baromètre et les lois connues de la condensation. Sa hauteur moyenne est estimée à environ  $9\frac{2}{3}$  lieues géographiques. Sa forme est sphéroïdale, comme celle du globe terrestre; mais le diamètre qui passe par son équateur est beaucoup plus grand, proportionnellement à son axe, que celui de la terre, parce que l'échauffement de la partie moyenne du globe raréfie l'air en cet endroit, et forme entre les tropiques un courant ascendant, que les pôles alimentent en quantité égale à celle de l'air qu'il entraîne.

L'air est, de tous les corps, le plus transparent, quoiqu'il ne soit pas entièrement dépourvu de la faculté d'absorber la lumière. La couleur bleue du ciel prouve que l'air absorbe une certaine portion de lumière, mais tout en laissant passer, ou en réfléchissant les rayons d'un bleu clair qui appartiennent à la partie absorbée.

Le pouvoir réfringent absolu de l'air est de 0,0005891712, et l'on évalue son pouvoir relatif à 1,000. Sa chaleur spécifique, comparée à celle des gaz, est également évaluée = 1,00; mais, comparée à celle d'un poids égal d'eau, elle est de 0,2669. Quand il se raréfie, sa capacité pour la chaleur augmente dans une proportion qu'on ne connaît point encore, mais qui cependant, d'après ce qu'on a pu en juger jusqu'ici, ne paraît point être proportionnelle à sa raréfaction.

L'air est extrêmement élastique; son élasticité, ou plutôt sa force d'expansion, se comporte en raison inverse de son volume, c'est-à-dire que sa faculté de se dilater augmente dans la même proportion que son volume diminue par la compression, ou diminue dans la même proportion qu'il se dilate (loi de Mariotte). L'instrument à l'aide duquel on mesure les changements que l'air éprouve dans sa densité, porte le nom de *manomètre*. Une *machine pneumatique*, au contraire, est un instrument qui sert à retirer l'air de vaisseaux convenablement disposés à cet effet. On ne peut toutefois pas produire un vide parfait avec le secours de cette machine, qui ne parvient qu'à raréfier beaucoup l'air. L'extrémité supérieure du tube d'un baromètre offre un vide parfait : on est dans l'usage de l'appeler *vide de Torricelli*, en l'honneur de celui qui a inventé le baromètre.

*Composition de l'air.* L'air atmosphérique est composé principalement de deux gaz permanents, l'*oxygène* et le *nitrogène*, d'un gaz coercible, l'*acide carbonique*, et d'un gaz non permanent, la

*vapeur d'eau*. Il peut en outre contenir de faibles quantités variables de tous les gaz permanents qui se développent à la surface de la terre, et des gaz non permanents qui s'y forment par évaporation. Mais comme ces gaz se répandent dans des masses d'air si considérables, ils échappent souvent à notre observation, même lorsqu'on fait, pour les découvrir, les recherches les plus minutieuses.

L'examen de la composition de l'air a reçu le nom d'*eudiométrie* (évaluation de la pureté de l'air), parce que, dans l'origine, il n'avait pour objet que l'évaluation de la quantité d'oxygène contenue dans l'air, ce gaz faisant, ainsi que nous l'avons vu précédemment, partie constituante de l'air, indispensable à la respiration des animaux. Pour procéder à cet examen, on commence par mesurer un volume d'air, en tenant compte de la température et de la hauteur barométrique; puis on absorbe la vapeur aqueuse par un poids connu de chlorure calcique, l'acide carbonique par une quantité également déterminée d'hydrate potassique; enfin, le gaz oxygène par un poids connu d'un corps combustible susceptible de se combiner avec l'oxygène. En pesant les quantités absorbées, en les réduisant par le calcul à des volumes de gaz, et en les comparant au volume du gaz nitrogène restant, on connaît la composition de l'air. Pour les détails de cette expérience, je renvoie à l'article *Eudiométrie*, dans le dernier volume.

Pendant longtemps les expériences eudiométriques laissèrent de l'incertitude sur la quantité exacte d'oxygène contenue dans l'air, et l'on crut d'abord que cette quantité était variable, jusqu'à ce que *Gay-Lussac* démontra qu'elle ne changeait pas dans l'air libre. Néanmoins, ce physicien trouva qu'elle variait, suivant les procédés employés, dans les limites de 20 à 22 pour cent de volume d'air. Cette incertitude durait tant qu'on se servait toujours des anciens procédés d'analyse, consistant à condenser l'oxygène contenu dans un volume donné d'air, par le phosphore, par le sulfure potassique, par le gaz hydrogène enflammé à l'aide de l'étincelle électrique, etc.; on comparait le volume disparu à celui qui était resté, et dans ce cas l'évaluation d'une quantité d'air si faible en volume était sujette à de grandes erreurs d'observation, et l'expérience donnait souvent pour le même air des résultats différents. Alors *Brunner* établit un procédé dont j'ai déjà parlé, et qui consiste à opérer l'absorption de l'oxygène, au besoin même

à l'aide d'une température élevée, à déterminer la quantité de ce gaz en poids, et à mesurer le gaz nitrogène en volumes. Ce moyen permet d'employer un volume d'air assez grand pour obtenir par l'évaluation du volume, aussi bien que par la pesée, des résultats certains : les erreurs d'observation deviennent alors si petites, qu'on peut les négliger. *Brunner* se sert à cet effet du fer réduit par le gaz hydrogène. Il chauffe ce métal en y faisant passer un courant lent de l'air soumis à l'analyse, et en s'y prenant, du reste, de la manière déjà décrite pour la préparation du gaz nitrogène; ou bien il emploie du phosphore assez divisé pour présenter à l'air de nombreux points de contact. Plus tard, *Verver* fit usage de la méthode de *Brunner* dans un grand nombre d'expériences eudiométriques, et confirma les résultats obtenus par celui-ci. En dernier lieu, *Dumas* et *Boussingault* ont employé la même méthode, mais en se servant, pour absorber le gaz oxygène, de cuivre réduit par l'hydrogène, et en chauffant ce métal jusqu'au rouge naissant, pendant que l'air y passait lentement. En général, ces chimistes arrivèrent aux mêmes résultats que *Brunner* et *Verver*. Toutes ces expériences offrent, sur 100 volumes d'un air privé d'acide carbonique et de vapeur aqueuse, des variations comprises entre 20,75 et 20,95 pour cent de gaz oxygène.

Dans sept expériences, *Dumas* et *Boussingault* trouvèrent, sur 100 parties en poids d'air, un maximum de 23,015, et un minimum de 22,95 parties en poids de gaz oxygène. En prenant la moyenne de ces nombres, ils conclurent que 100 parties en poids d'air contiennent 23,01 d'oxygène et 76,99 de nitrogène. En réduisant ces poids à des volumes, d'après les densités de ces gaz, on trouve :

$$\begin{array}{l} \text{Gaz oxygène. . . . .} \frac{23,01}{1,1057} = 20,81 \\ \text{Gaz nitrogène. . . . .} \frac{76,99}{0,972} = 79,19 \end{array}$$

L'exactitude de ces quantités en poids se trouve confirmée par le fait, qu'après leur réduction en volumes, ils fournissent précisément 100, ce qui n'était arrivé avec aucun des poids relatifs d'oxygène et de nitrogène obtenus par les résultats incertains des expériences précédentes. A la vérité, on peut objecter que si les densités des gaz oxygène et nitrogène déterminées par ces phy-

siciens ne sont pas exactes jusqu'aux dernières décimales, ce qu'elles ne seront probablement pas, puisqu'elles sont des moyennes tirées de plusieurs pesées, il doit en résulter une différence relativement aux volumes cités plus haut; mais, en tout cas, cette différence est si peu considérable, qu'on peut regarder le rapport en volumes, précédemment indiqué, comme approchant le plus de la vérité.

La quantité de *gaz acide carbonique* contenue dans l'air est très-faible; c'est pourquoi sa détermination exacte était assez difficile. Mais, quelque petite que soit cette quantité de gaz acide carbonique, elle est une condition indispensable à l'existence de la nature organique.

*Th. de Saussure* réussit le premier à déterminer avec un certain degré d'exactitude la quantité de gaz acide carbonique contenue dans l'air, et à fixer les limites dans lesquelles ce gaz varie. Les résultats de ces expériences ont été plus tard confirmés par *Verver*, qui a employé un procédé beaucoup plus facile à exécuter. D'après ces expériences, 10,000 parties d'air en volume renferment, terme moyen, 4,17 de gaz acide carbonique, ou un maximum de 5,35 et un minimum de 3,33. Ces différences tiennent, d'une part, au dégagement de gaz acide carbonique produit à la surface de la terre, soit par la putréfaction et la combustion de substances chargées de carbone, soit par la respiration des animaux, soit enfin par des émanations naturelles de gaz acide carbonique, dont je citerai plus loin des exemples; d'une autre part, ces différences tiennent à ce que l'absorption de ce gaz par les plantes varie suivant les saisons, et suivant des influences atmosphériques; car une pluie de longue durée enlève à l'air une grande quantité de gaz acide carbonique, et l'entraîne dans l'eau de pluie (1).

(1) Je vais citer ici quelques détails intéressants, tirés des expériences de *Saussure* et de celles de *Verver*, sur l'acide carbonique contenu dans l'eau. — *Saussure* arriva aux résultats suivants: 10,000 parties d'air atmosphérique en volume contiennent, terme moyen, 4,15 parties de gaz acide carbonique, 5,74 ayant été le maximum et 3,15 le minimum de ce contenu dans les environs de Chambeisy, campagne que *de Saussure* avait près de Genève. La pluie diminue le contenu de l'air en acide carbonique. Ce n'est cependant pas la chute immédiate de l'eau de pluie qui produit cet effet; l'action est médiate, et dépend de ce que la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air diminue quand la terre s'imprègne d'humidité, et qu'elle augmente à mesure que la terre se dessèche. Voilà pourquoi une averse qui remplit abondamment l'ombromètre est presque

La quantité de gaz aqueux contenu dans l'air est sujette à des variations continuelles, qui se succèdent avec beaucoup de rapidité. Ces variations dépendent essentiellement, d'une part, de la température de l'air, qui exerce une grande influence sur la tension de l'eau, c'est-à-dire, sur sa tendance à s'évaporer et sa faculté de conserver la forme de gaz; d'une autre part, ces variations dépendent des masses d'eau qui s'évaporent dans certaines localités. L'air saturé de vapeur aqueuse à une température inférieure peut, avec la même quantité d'eau, paraître très-sec à une température plus élevée. L'idée d'air sec ou humide repose donc sur la quantité

sans effet, tandis que la même quantité d'eau provenant d'une pluie universelle non interrompue opère un changement notable. Un hiver froid, accompagné de gelées qui dessèchent la terre, augmente la quantité de l'acide carbonique de l'air; le dégel diminue cette quantité. En février, de Saussure l'a trouvé variable entre 4,52 et 3,66; il va sans dire que ceci n'est qu'un exemple, et que la variation n'est jamais constante. Au-dessus des grands lacs, la proportion d'acide carbonique est moindre qu'à la surface de la terre. La différence peut atteindre 0,5 sur 10,000; elle fut de 0,21, d'après la moyenne de 18 expériences faites tant sur le lac de Genève que dans le voisinage de ce lac, à Chambeisy. La différence la plus grande a évidemment lieu par un temps calme. La théorie indique une quantité plus considérable dans les endroits très-habités, et c'est ce que de Saussure a vérifié; 15 expériences faites à Genève et à sa maison de campagne lui ont fourni, pour Genève, une moyenne supérieure de 0,31 partie sur 10,000 parties d'air. Sur les montagnes très-élevées de cette contrée, il a trouvé une proportion d'acide carbonique plus grande que dans la plaine, et cette proportion y fut à peu près la même pendant le jour et pendant la nuit; tandis que, dans la plaine, elle éprouva des variations tellement grandes, que, d'après une moyenne de 15 expériences, elle fut de 0,34 partie, sur 10,000 parties d'air, plus forte la nuit que le jour. La variation avait lieu ordinairement dans les premières heures après le lever du soleil, et entre 4 et 8 heures du soir à la latitude de Genève. Entre 9 heures du matin et 3 heures après-midi, la quantité d'acide carbonique variait si peu, qu'il est permis d'attribuer à des erreurs d'observation les légères différences qu'on remarqua. La proportion d'acide carbonique était également plus forte pendant la nuit, lorsqu'il faisait un temps humide. Les tempêtes contribuent à augmenter la proportion d'acide carbonique, en mêlant l'air des régions inférieures avec celui des régions supérieures, qui est plus riche en acide carbonique; cependant, il est rare que la différence soit considérable, et il faut beaucoup d'observations pour la rendre sensible. Pour terme moyen entre 17 comparaisons, de Saussure a trouvé, sur 10,000 parties d'air, 0,22 partie d'acide carbonique de plus dans l'air agité par des tempêtes que dans l'air calme. Verver a trouvé que 10,000 parties, en volume, d'air atmosphérique contiennent, d'après une moyenne de 90 expériences, 4,188 parties de gaz acide carbonique, le maximum de ces expériences étant = 5,05, et le minimum = 3,57. La quantité d'acide carbonique était toujours moindre pendant les temps de pluie; elle était plus grande la nuit que le jour; elle était, en moyenne, de 0,399. Cette différence était à son maximum dans le mois de juillet, pendant lequel la végétation a le plus de vigueur; elle diminuait ensuite pendant les mois de septembre et d'octobre, pour atteindre le minimum en novembre.



de gaz aqueux qu'il renferme, comparativement à sa température, ainsi que je le ferai voir en parlant de l'évaporation de l'eau.

*Verver* a trouvé que, d'après une moyenne de 50 expériences, 1000 parties d'air en volume contiennent 8,47 parties de gaz aqueux. Le maximum était 10,18, et le minimum 6,1. Toutefois, cette moyenne était moins forte, savoir, de 7,97, pendant la matinée et jusqu'à deux heures de l'après-midi; et, à partir de là jusqu'au soir, elle était plus élevée, savoir, = 8,85. Mais ces résultats sont sujets à de grandes variations, suivant que les contrées sont situées aux bords de la mer ou de grands lacs, ou qu'elles se trouvent très-éloignées de grandes nappes d'eau. Dans ce dernier cas, la quantité de gaz aqueux dans l'air dépend principalement de ce qui lui est fourni par les nuages.

L'air, mélangé accidentellement de substances gazeuses, offre à l'investigation un sujet de la plus haute importance, parce que ces substances, quelque petite que soit leur quantité, exercent une influence nuisible sur l'économie animale. Ainsi on a vu apparaître, sous l'influence d'un certain vent, la maladie si connue sous le nom de grippe, et atteindre les habitants de grandes contrées dans la direction de ce même vent. La *malaria* des Italiens, qui domine pendant l'été dans certains endroits; les miasmes et l'influence qu'exercent les contrées marécageuses sur la santé des habitants, sont des preuves depuis longtemps connues de l'existence de ces substances nuisibles. La première expérience entreprise pour en démontrer la présence, est due à *de Saussure*. A cet effet, ce physicien mêla de l'air atmosphérique privé de gaz acide carbonique avec un tiers de gaz hydrogène pur, et fit détoner le mélange par l'étincelle électrique. Les substances combustibles gazeuses qui se trouvèrent dans l'air furent alors brûlées en même temps que le gaz hydrogène; 10,000 parties d'air fournirent ainsi 4,7 parties de gaz acide carbonique. Plus tard, cette question fut reprise par *Boussingault*, qui fit passer de l'air atmosphérique sec et exempt d'acide carbonique sur de l'oxyde cuivrique chauffé au rouge, et obtint par ce moyen un peu d'eau et de l'acide carbonique. L'eau, sur laquelle il fixa principalement son attention, répondit, dans différents cas, à une quantité d'hydrogène qui s'élevait de 5 à 13 parties, sur 100,000 parties d'air en volumes.

Dans seize expériences exécutées de la même manière, *Verver* obtint de l'eau et de l'acide carbonique. La quantité de la pre-

mière était en moyenne de 1,48 partie en volumes de gaz hydrogène sur 10,000 parties d'air, le maximum étant = 2,2, et minimum = 0,92. L'acide carbonique correspondait, terme moyen, à 1,44 de carbone gazeiforme, ou au maximum à 1,73, et au minimum à 1,04. Malheureusement, on peut seulement apprendre de cette manière combien de carbone et d'hydrogène contiennent les substances étrangères gazeiformes dont l'air est chargé ; et même ces résultats ne sont pas toujours complets, attendu que plusieurs de ces substances peuvent être condensées en même temps que l'eau par le chlorure calcique, ou avec le gaz acide carbonique par l'hydrate potassique, ou la chaux qu'on emploie pour l'absorption.

Il est évident que l'air doit contenir en mélange tout le gaz oxyde carbonique produit par la combustion, et qui ne repasse pas à l'état d'acide carbonique, tout le gaz carbure tétrahydrique (gaz des marais) qui se dégage de la terre imbibée d'eau, et tous les produits de la destruction graduelle de corps organiques susceptibles de se vaporiser. Leur odeur les trahit quand on approche des corps en putréfaction avant qu'ils se soient uniformément répandus dans l'air ; et ils attirent ainsi des animaux qui se nourrissent de cadavres, et qui arrivent quelquefois d'une distance à laquelle les organes olfactifs des hommes ne sont plus sensibles. Les personnes qui, venant en été de l'intérieur d'un pays, s'approchent rapidement du bord de la mer, remarquent tout près de la côte une odeur particulière, qui provient de la putréfaction des mollusques que la mer a laissés sur la grève. Lorsque, dans une course sur mer, on ouvre un flacon à moitié rempli d'une faible dissolution de nitrate argentique neutre, et qu'on le place pendant quelques heures sur le pont, on voit que la liqueur rougit peu à peu, et donne, après un espace de temps plus ou moins grand, un faible précipité brun noirâtre, que l'acide nitrique, devenu libre par la précipitation d'une partie de l'oxyde argentique, empêche d'augmenter. Cette réaction est produite aussi par des substances gazeuses étrangères mêlées à l'air, qui se dégagent de l'eau de mer, s'unissent à l'oxyde argentique, et finissent par le précipiter. Par l'action simultanée de l'oxygène et du gaz aqueux, favorisée par l'influence de la lumière solaire, une grande partie de ces substances étrangères se trouvent peu à peu détruites ; d'autres, telles que le carbonate ammonique, sont absorbées par l'eau

de pluie et entraînées par elle ; c'est ce qui explique dans cette eau la présence du carbonate ammonique et des matières organiques, quoique en quantités extrêmement petites.

Les proportions de l'oxygène et du nitrogène contenus dans l'air sont, ainsi que nous l'avons déjà vu, invariables partout où ce dernier n'est pas enfermé ; c'est là une conséquence nécessaire de la diffusibilité des gaz. On a recueilli de l'air sur la cime de hautes montagnes, dans l'atmosphère libre, à la plus grande élévation que les aérostats aient atteint (environ 2800 pieds au-dessus du niveau de la mer), dans des pays de différentes latitudes, enfin dans des chambres dans lesquelles brûlent beaucoup de bougies et où un grand nombre de personnes se trouvent assemblées, par exemple, dans des salles de spectacle ; et on a trouvé que les quantités relatives de gaz oxygène et de gaz nitrogène étaient toujours les mêmes. La diffusion de l'air altéré par la combustion ou la respiration des animaux s'opère avec tant de promptitude, même à travers de petites ouvertures, que les variations de la proportion de l'oxygène, qui devraient être produites par l'air vicié, échappent à l'observation quand on opère en petit. Ce fait doit exciter d'autant plus de surprise, que la quantité de gaz oxygène qui, dans des salles de spectacle, est transformé à chaque instant en acide carbonique par des milliers d'hommes et de nombreuses bougies et lampes allumées, est très-considérable. En calculant maintenant la composition de l'air atmosphérique d'après les moyennes citées précédemment, et sans tenir compte des substances inconnues qui s'y trouvent accidentellement mêlées, nous trouvons que 100 parties en volume contiennent :

	Air chargé d'eau.	Air exempt d'eau.
Gaz nitrogène.....	78,492	79,1570
Gaz oxygène.....	20,627	20,8013
Gaz acide carbonique.....	0,041	0,0417
Gaz aqueux.....	0,840	.....
	100,000	100,000

Par la hauteur moyenne de la colonne de mercure dans le baromètre, qui est de 76 centimètres au niveau de la mer, on peut, connaissant la grandeur de la surface de notre globe, calculer le poids de l'atmosphère entière, qui doit peser autant qu'une couche de mercure haute de 76 centimètres, et qui couvrirait la surface

entière du globe, en supposant celle-ci tout à fait plane. De cette manière, on trouve que chaque surface de 1 pied carré supporte, à la hauteur moyenne du baromètre, un poids de  $2216 \frac{2}{3}$  livres, poids qui, lorsqu'on le multiplie par la somme des pieds carrés dont se compose la surface de la terre, s'élève à un nombre de quintaux si énorme, qu'il dépasse de beaucoup les nombres qui nous servent habituellement à établir des comparaisons, et qu'il échappe par cette raison même à notre conception. Par la même voie, on peut calculer quel est le poids total de chacun des éléments de l'air. Mais, au lieu de citer ces nombres, qui, après tout, ne peuvent être qu'approximatifs, il suffira de rappeler que le gaz acide carbonique, quoiqu'il entre pour le plus petit volume dans la composition de l'atmosphère, contient, d'après l'observation de *Liebig*, un grand nombre de fois plus de carbone que n'en peut renfermer la masse énorme des corps organiques qui se trouvent à la surface de la terre et dans la mer.

*De la combustion dans l'air.* Quand on chauffe des corps combustibles dans l'air jusqu'à un certain degré, ils s'enflamment et brûlent, phénomène durant lequel l'air perd son gaz oxygène; et du nitrogène reste, mais ordinairement mêlé avec des produits de la combustion, et désormais incapable d'alimenter celle-ci. Dans la combustion, l'air chauffé et dépouillé de son gaz oxygène forme un courant ascendant, et il est continuellement remplacé en dessous par de l'air plus froid. Sans cette circonstance, la combustion s'arrêterait au bout de quelques instants, c'est-à-dire, lorsque le gaz oxygène entourant immédiatement les corps combustibles serait consumé. Voilà pourquoi le feu brûle mal, s'éteint même tout à fait, dans les foyers où l'air, chauffé, est devenu plus riche en nitrogène, éprouve de la difficulté pour s'élever, et faire place à de l'air plus froid, qui contient encore son tout oxygène. Au contraire, plus le courant est fort, plus l'air se renouvelle rapidement autour du corps en combustion, et plus ce corps doit brûler avec violence, en consumant à chaque instant une nouvelle quantité d'oxygène. De là vient qu'en soufflant avec force, on peut accroître le renouvellement de l'air à tel point que le corps qui brûle soit mis en contact, dans un temps donné, avec autant d'oxygène que si la combustion avait lieu au milieu du gaz oxygène pur. C'est ce qui fait que la chaleur est accrue dans nos foyers par les soufflets, dans nos fourneaux par un courant d'air, et que l'art de

construire les cheminées et les poêles consiste principalement à les disposer de manière que l'air chauffé puisse s'élever avec autant de liberté et de rapidité que possible.

J'ai déjà dit précédemment en quoi la combustion consiste ; aussi n'ajouterai-je ici que quelques mots sur les phénomènes qui accompagnent le feu dans l'air atmosphérique. Les corps brûlent avec ou sans flamme. Dans ce dernier cas se trouvent les corps qui ne sont pas susceptibles de se volatiliser : ils brûlent avec flamme lorsqu'à une haute température les corps dégagent des molécules gazeuses. La flamme n'est autre chose qu'un gaz qui brûle. La différence entre un corps qui ne fait que rougir en brûlant, et un autre qui donne de la flamme, consiste donc en ce que c'est, dans le premier cas, un corps fixe qui brûle, tandis que, dans le second, c'est seulement un gaz qui se dégage. Voilà pourquoi le charbon et le fer, par exemple, brûlent sans flamme ; mais le zinc, qui est un métal volatil, brûle avec flamme, parce que ce n'est point la portion fondue ou liquide qui brûle, mais celle que la chaleur a convertie en gaz.

Lorsque du charbon brûle à une haute température dans un courant d'air incomplet, il donne lui-même une petite flamme bleue, ou, s'il est en grandes masses, une faible flamme d'un rouge clair. Cet effet tient à ce que le charbon, lorsque le gaz oxygène y afflue en petite quantité, se convertit en un gaz combustible, le gaz oxyde carbonique, qui produit de la flamme en brûlant. Les gaz qui brûlent d'eux-mêmes donnent des flammes légères, isolées, comme je l'ai montré plus haut, à l'occasion des expériences sur le gaz hydrogène et ses diverses combinaisons. La flamme offre souvent des teintes différentes : celle du zinc et du phosphore est blanche, celle du soufre bleue, celle du cuivre verte, etc. J'en donnerai plusieurs autres exemples dans la suite.

Suivant la différence des corps, la flamme qu'ils donnent en brûlant est plus ou moins lumineuse ; et cette faculté éclairante n'est point en proportion de la faculté échauffante. Lorsque les matières qui se forment pendant la combustion restent sous forme gazeuse dans la flamme, celle-ci ne répand qu'une lueur faible, comme, par exemple, celle du gaz hydrogène, du gaz oxyde carbonique et de l'alcool. Mais s'il se sépare pendant la combustion un corps solide que la flamme puisse faire rougir, ce corps continue à être lumineux tant qu'il reste rouge dans la flamme. Voilà

pourquoi le zinc et le phosphore jettent une lumière si vive, parce que leur combustion s'accompagne de la formation d'oxyde zincique et d'acide phosphorique, qui gardent la forme solide et deviennent rouges.

Lorsqu'on chauffe un corps solide, par exemple, un fil de platine, dans la flamme du gaz hydrogène, qui ne jette presque pas d'éclat, elle devient beaucoup plus lumineuse qu'elle ne l'est par elle-même. Si la flamme du gaz oléfiant et de nos bougies ou lampes éclaire tant, c'est qu'au premier contact des gaz combustibles avec l'air, le gaz oléfiant qu'ils contiennent ne brûle qu'en partie, et dépose dans la flamme une portion de son carbone, qui y rougit jusqu'à ce que, arrivée au bord de la flamme, elle se met en contact avec l'air et entre en combustion. La preuve que cette explication est exacte, c'est que quand on plonge un corps froid, par exemple, une lame de couteau, dans la flamme, le carbone précipité s'attache à sa surface, où il forme ce qu'on appelle du noir de fumée.

Cette explication si simple de l'inégalité dans la faculté éclairante de la flamme avait échappé totalement aux physiciens, lorsque *Davy* la fit connaître, il n'y a pas longtemps, dans un mémoire fort intéressant sur la nature de la flamme.

Quand des corps simples brûlent, la flamme qu'ils produisent est simple et homogène partout; mais lorsque ce sont des corps composés qui brûlent, la flamme varie souvent beaucoup, pour l'intensité et la couleur de la lumière, suivant la différence des substances gazeuses qui se développent. La flamme d'une chandelle allumée pourra nous servir d'exemple. En l'examinant de près, on voit que son bord inférieur (fig. 17, *b, b*, pl. I), est d'un beau bleu clair tout autour; au-dessus de la mèche, elle présente un espace conique, *c d e*, qui est moins transparent et moins lumineux que le reste de la flamme; cet espace est entouré d'un autre, *a f a*, dans lequel la lumière a le plus d'éclat. En outre, la flamme entière est enveloppée à l'extérieur d'une couche mince et peu lumineuse, *h g h*, qui est beaucoup plus chaude que toutes les autres parties. C'est en *a* que cette couche est la plus chaude; sa chaleur va en diminuant vers la pointe de la flamme *g*, et vers sa base *h*. Si l'on tient un fil de fer un peu mince en travers dans la flamme, on remarque que c'est sur les bords, et plus particulièrement dans l'enveloppe *h g h*, qu'il se gonfle et rougit à blanc,

tandis qu'à peine rougit-il dans l'espace obscur *c d e*. Voici quelle est la cause de ce phénomène : les petits interstices de la mèche pompent et font monter le suif fondu ou la cire, à la manière de tous les tubes capillaires; ces matières, composées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; sont décomposées par la chaleur de la flamme, et converties en une huile empyreumatique, en de x sortes de gaz carbures hydriques et en gaz oxyde carbonique, lesquels gaz brûlent en produisant la flamme. C'est dans le contour extérieur, où elles entrent en contact avec l'air froid et tout son oxygène, que la flamme est la plus chaude, parce que c'est là aussi que la combustion s'opère avec le plus de force sur chaque point, et qu'il se développe le plus de chaleur. Le bord bleu étroit provient du gaz oxyde carbonique, et d'un peu de gaz carbure hydrique, qu'il suffit de la première et de la plus faible action de la chaleur pour développer. Quant à l'espace conique interne, il est rempli de gaz combustibles qui ne peuvent point y brûler complètement, parce que l'air qui parvient à pénétrer jusque-là a déjà perdu la plus grande partie de son gaz oxygène.

Dans les expériences avec le chalumeau, sur lesquelles je reviendrai ailleurs, la flamme se comporte de la même manière, mais seulement dans un ordre inverse; car ici le point le plus chaud, le milieu, correspond à l'endroit où se fait la plus grande consommation de l'air qu'envoie le chalumeau. Le bord bleu *a b*, qui dans la fig. 17 se formait à la partie la plus inférieure de la flamme, se montre ici (fig. 18, *a b*) au milieu de cette flamme; et le point *a*, qui dans la fig. 17 était celui où la chaleur était la plus intense, l'est également ici, seulement avec la différence que la partie la plus chaude de la flamme, qui, dans le premier cas, formait une ceinture autour de la flamme entière, se concentre ici en un seul point au milieu, immédiatement au-devant de la pointe de la longue flamme bleue *a b*, et que la chaleur va en diminuant vers la pointe, mais avec plus de force et de rapidité encore du côté du chalumeau. C'est là-dessus que se fonde un art sur lequel je reviendrai dans une autre occasion, celui de savoir, au moyen du chalumeau, appliquer la flamme externe ou la flamme interne, suivant qu'on se propose de brûler à une plus ou moins haute température le corps dont on fait l'examen.

Il est difficile de déterminer avec quelque précision quelle est l'intensité de la chaleur de la flamme. *Becquerel* a cru trouver, en

comparant les diverses altérations de l'aiguille magnétique pendant l'échauffement d'un couple thermoélectrique dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, que la chaleur était de 1350 degrés thermométriques au bord externe de cette flamme, de 1080 degrés dans la flamme même, et de 780 degrés près du bout de la mèche, au milieu de la flamme.

Pendant la combustion du charbon de bois dans les hauts fourneaux, où l'air arrive par les machines soufflantes, les choses se passent différemment. Le vent transforme le charbon placé à l'orifice de la tuyère, près de la buse, en acide carbonique; dans ce cas, il se développe la plus grande quantité de chaleur qui puisse être produite par la combustion du charbon, et l'oxygène de l'air se transforme en un volume égal au sien de gaz acide carbonique. Dans le creuset du haut fourneau il s'établit un courant ascendant d'air chaud, qui est plus léger que l'air atmosphérique ambiant, à tel point que le vent des soufflets ne suffit pas seul pour remplacer l'air, qui, en vertu de sa légèreté, tend à s'élever dans le fourneau. Il se produit ainsi un courant d'air autour de la buse, qui entretient la combustion du charbon, même dans le voisinage de l'endroit frappé par le vent; de sorte que la quantité de chaleur enlevée et dirigée vers les côtés est moindre. Lorsqu'ensuite le mélange chaud de gaz nitrogène et de gaz acide carbonique, formé au fond du haut fourneau, s'élève à travers le charbon dans le creuset, les charbons se trouvent peu à peu chauffés jusqu'au rouge par ces gaz, et l'acide carbonique se transforme en oxyde carbonique, en absorbant encore une fois autant de carbone qu'il en contenait, et en doublant ainsi de volume. De cette manière, le gaz qui sort du haut fourneau, quand la masse entière de charbons se trouve en pleine ignition, consiste en un mélange de gaz nitrogène et de gaz oxyde carbonique; et sur 100 parties d'air en volume qui arrivent, il sort 120,843 parties de ce mélange, composé de 65,53 pour cent de nitrogène, et de 34,47 pour cent de gaz oxyde carbonique. Dans ce cas, l'air est supposé exempt de gaz aqueux. Mais la présence d'une quantité variable de ce dernier produit aussi une différence dans les résultats, dont il n'est pas possible de mesurer l'étendue. Le charbon s'oxyde aux dépens de l'eau, et 1 volume de gaz aqueux donne naissance à 1 volume de gaz oxyde carbonique et à 2 volumes de gaz hydrogène. De plus, une partie du charbon employé dans les hauts fourneaux n'est pas



entièrement carbonisée; de sorte qu'il s'en dégage des substances volatiles, qui sont converties par la chaleur en gaz oxyde carbonique et en gaz carbure tétrahydrique  $H^2C$ . Et comme, dans les hauts fourneaux, le minerai de fer est jeté sur le charbon, de manière que la charge se compose d'un mélange de charbon et de fer oxydé, le gaz oxyde carbonique se transforme, au contact de ce dernier, en gaz acide carbonique, réaction par laquelle l'oxyde de fer est réduit à l'état métallique. Mais le gaz acide carbonique est de nouveau converti, par le charbon, en gaz oxyde carbonique; et il s'établit ainsi dans le creuset une transformation continuelle de gaz oxyde carbonique en gaz acide, et de ce dernier en gaz oxyde carbonique. Toutefois, vers la partie supérieure du creuset, la quantité de minerai qui, quoique rouge, n'est pas encore altérée, augmente tellement, que le gaz acide carbonique, formé aux dépens de l'oxygène du minerai, ne puisse plus passer à l'état de gaz oxyde carbonique avant de sortir par le haut fourneau, où le gaz oxyde carbonique restant, le gaz hydrogène et le gaz carbure tétrahydrique s'enflamment et brûlent au bord du haut fourneau.

*Bunsen* a recueilli ces gaz à différentes profondeurs du haut fourneau (1), et les a soumis à l'analyse. Le tableau suivant montre quel était le mélange des gaz à différentes profondeurs du haut fourneau.

(1) A cet effet, *Bunsen* fit usage d'un tuyau de fer ouvert aux deux extrémités, et recourbé de manière à former un angle dont le côté le plus long était plongé dans le haut fourneau, tandis que le côté le plus court et latéral pouvait être refroidi. Le gaz sortait en abondance par l'extrémité ouverte de ce côté, après être arrivé dans le tube à la profondeur du fourneau jusqu'à laquelle plongeait l'autre bout. A l'ouverture supérieure ce physicien avait adapté un tube de verre large, étiré à la lampe en un tube plus mince, non-seulement aux deux extrémités, mais aussi à plusieurs autres endroits de sa longueur. Le gaz du haut fourneau traversa également ce tube; et quand il en avait passé assez pour chasser tout l'air atmosphérique, on ferma le tube à la flamme d'une lampe, d'abord aux deux extrémités, puis à chaque partie étirée, de manière que la dernière portion fût toujours séparée des autres. On obtint ainsi autant de vases remplis de mélange gazeux, que l'on transporta dans le laboratoire pour y couper les points sous le mercure, et recueillir le gaz dans d'autres vaisseaux, propres à des expériences analytiques.

	PROFONDEURS EN PIEDS.						
	1	2	3	5	7	9 $\frac{1}{2}$	13
Gaz nitrogène.....	60,78	60,07	64,63	60,94	62,30	59,93	62,96
Gaz oxyde carbonique...	26,29	25,31	27,94	32,59	32,23	28,57	30,61
Gaz acide carbonique...	8,74	11,17	3,32	3,49	4,67	7,56	5,95
Gaz hydrogène.....	1,96	1,41	2,30	2,32	0,38	1,40	0,24
Gaz carbure d'hydrogène.	2,23	2,04	1,80	0,66	0,42	2,54	0,24

Comme le gaz des hauts fourneaux renferme, à la profondeur de 5 à 9 pieds environ, un tiers de son volume de gaz combustible, dont la majeure partie consiste en gaz oxyde carbonique, et que, ainsi que nous l'avons vu précédemment, le gaz oxyde carbonique développe en brûlant quatre cinquièmes de la chaleur qu'aurait dégagée son carbone en passant de l'état solide à celui de gaz acide carbonique, il résulte de là que ce gaz peut servir de combustible dans différentes circonstances. Aussi en a-t-on tiré parti dans ces derniers temps pour exécuter différentes opérations métallurgiques, par exemple, pour griller les métaux, pour transformer le fer cru en fer en barres, par le procédé connu en Angleterre sous le nom de *puddling process*, pour échauffer l'air qui arrive par les machines soufflantes, etc. Mais le gaz des hauts fourneaux ne peut être employé avec avantage qu'autant qu'il contient au moins un cinquième de son volume de gaz combustible. S'il en renferme un tiers de son volume, la température de la flamme s'élève, d'après *Bunsen*, à  $+ 10,27^{\circ}$ .

Lorsqu'on se sert de houille carbonisée (*coak*) pour opérer des fusions, le gaz qui sort du fourneau contient généralement plus de la moitié de l'acide carbonique non altéré produit par la combustion. Le résultat provient en partie de ce que les coke appartiennent à la modification  $C\beta$ , qui décompose plus difficilement l'acide carbonique que ne le fait la modification  $C\gamma$ ; en partie aussi de ce que les fourneaux usités pour le coke n'ont pas besoin d'être aussi hauts, de sorte que le gaz acide carbonique ne reste pas assez longtemps en contact avec les charbons ardents.

On a fait, il n'y a pas longtemps, une découverte importante relative à la préparation du fer: c'est que l'air chauffé, avant d'en-

trer dans le haut fourneau, produit, à l'endroit frappé par le vent, une chaleur beaucoup plus forte que ne le fait l'air froid; de sorte que l'emploi de l'air chaud accélère la fusion du métal, et en augmente la quantité dans une proportion très-avantageuse pour le fabricant. La cause en est toute simple : l'air qui arrive par les machines soufflantes prend la température du charbon qu'il est destiné à brûler, et, doué de cette température, il s'élève à travers le creuset du haut fourneau. La température nécessaire à la combustion diminue donc de toute la chaleur que l'air absorbe en s'échauffant. Plus l'air a été chauffé auparavant, moins la température de la combustion descend; et celle-ci se trouvant ainsi élevée d'un nombre correspondant de degrés, l'air peut communiquer de la chaleur latente à une plus grande masse de métal, de manière à en opérer la fusion. Pour chauffer l'air, on emploie des tuyaux de fer placés entre les machines soufflantes et la buse, et chauffés au dehors<sup>v</sup>, de manière que l'air qui leur arrive par les soufflets se trouve avoir acquis, à sa sortie, une température d'environ  $+ 300^{\circ}$ .

Quand l'air ne se renouvelle pas autour d'un corps en combustion, et que l'oxygène est consumé entièrement, ce corps s'éteint; mais comme la chaleur de sa masse ne se dissipe point avec la même rapidité, il continue encore à s'en échapper une grande quantité de substances volatiles, qui forment une colonne ascendante de fumée. Cette fumée, qui produisait auparavant la flamme, prend feu de nouveau à l'approche de l'air, ou lorsqu'on approche de lui un corps en ignition, pourvu que le corps éteint ait conservé encore sa température. Lorsqu'on souffle une chandelle, par exemple, la mèche est tellement refroidie par la violence du courant d'air, que le gaz ne peut plus brûler; mais la mèche continue à être rouge et à exhaler les gaz combustibles sous la forme de fumée, de manière que si l'on tient une chandelle allumée à quelque distance au-dessus d'une mèche ainsi fumante, le gaz s'enflamme, et la flamme semble descendre de la chandelle allumée à celle qui avait été soufflée. Si la mèche a cessé d'être rouge, la fumée, qui se forme alors à une basse température, n'est plus susceptible de prendre feu, et consiste principalement en eau, en une huile empyreumatique et en vinaigre; tandis qu'à une chaleur plus considérable le carbone aurait décomposé ces corps, avec lesquels il aurait formé du gaz oxyde carbonique,

des gaz carbures d'hydrogène, et un peu d'acide carbonique.

Tout ce qui empêche l'air d'arriver à la surface d'un corps en combustion, éteint celui-ci. Nous nous servons de l'eau pour éteindre le feu, tant parce qu'elle recouvre la surface des corps qui brûlent, que parce qu'elle les refroidit. Si on l'emploie mêlée d'argile, d'ocre, de sel, de vitriol ou de substances analogues, ces substances restent après la vaporisation de l'eau, et contribuent à empêcher que le corps brûlé ne s'enflamme de nouveau. Aussi a-t-on proposé, pour éteindre le feu, diverses substances qui peuvent être de quelque utilité dans les petits incendies, mais qui manquent leur but dans les grands. Les expériences que l'on a faites avec ces substances, même en Suède, sur les maisons enduites de goudron et remplies de paille et de corps gras, n'ont fait qu'éblouir et tromper les spectateurs; car ces corps brûlent bien avec une flamme éclatante, mais ils répandent moins de chaleur, et sont tout aussi faciles à éteindre avec de l'eau qu'avec les mélanges préconisés pour éteindre le feu. Lorsque, dans un incendie, la température est fort élevée, et la masse en combustion assez considérable pour que l'eau avec laquelle on cherche à l'éteindre ne puisse pas refroidir la place sur laquelle elle tombe, la violence s'en trouve accrue, car le charbon brûle aux dépens de l'oxygène contenu dans l'eau; et le gaz hydrogène, qui se dégage en même temps que du gaz oxyde carbonique, brûle avec une flamme élevée et pâle, qui éclate avec violence, comme on le voit souvent dans les incendies de grands bâtiments. En pareil cas, les pompes ne sont d'aucun secours (1). Le gaz acide sulfureux éteint le feu très-promptement; c'est pourquoi, lorsque le feu prend dans une cheminée, on peut souvent réussir à l'éteindre en faisant brûler du soufre dans le foyer.

Lorsque de l'air est renfermé dans un endroit où se trouvent, soit des corps organisés, soit des débris de ces corps, son oxygène est consumé peu à peu pendant la décomposition lente que l'air subit, et le nitrogène reste seul, ou mêlé avec les émanations gazeuses de ces corps. Si l'on introduit une chandelle allumée dans l'endroit,

(1) On peut imiter ce phénomène en petit; il suffit pour cela de verser un peu d'eau sur la cendre chaude, dans le cendrier d'un fourneau à vent; la vapeur aqueuse qui se forme traverse le fourneau et y est décomposée par le charbon: de là résultent des gaz combustibles, qui, s'ils ne trouvent pas dans le fourneau assez d'oxygène pour brûler, s'enflamment hors de la cheminée et produisent une flamme, qui s'élève à plusieurs pieds.

elle s'éteint, et les hommes comme les animaux y périssent sur-le-champ, sans pouvoir être rappelés à la vie. Le terreau noir est composé de débris de plantes et d'animaux, mêlés avec une plus ou moins grande quantité de substances terreuses : c'est pourquoi il décompose très-prompement l'air. L'air des caves qui n'ont point de soupiraux, ou qui sont demeurées longtemps fermées, est peu propre à la respiration ; il est quelquefois si mauvais, que les hommes y périssent aussitôt. De là résultent souvent des malheurs, surtout dans les mines. Dans les mines qui contiennent des sulfures, les surfaces de ceux-ci sont sans cesse renouvelées, et enlèvent alors tant d'oxygène à l'air, que ce dernier, sans se trouver plus chargé d'acide carbonique, devient plus pauvre en oxygène ; et comme, dans ces mines, l'air ne change qu'imparfaitement, la quantité d'oxygène est, aux endroits exploités, souvent beaucoup moindre que dans l'atmosphère. Ainsi *Moyle* a trouvé dans l'air tiré d'un endroit en exploitation dans une mine de cuivre, en Cornouailles, 82,847 de gaz nitrogène, 17,067 de gaz oxygène, et 0,085 de gaz acide carbonique. Dans les mines, surtout dans les houillères, où l'air ne se renouvelle pas, celui-ci renferme souvent une quantité plus grande de gaz acide carbonique que celle contenue dans l'atmosphère, et cette quantité peut s'élever à un tel point, que l'air, quoique de constitution normale, exerce une influence très-nuisible sur la santé des ouvriers. Quand la quantité d'acide carbonique contenu dans l'air s'élève jusqu'à 9 pour cent du volume de ce dernier, il devient asphyxiant, parce que l'air inspiré contient autant de gaz acide carbonique qu'en renferme ordinairement l'air expiré.

On a été longtemps dans l'incertitude si l'air atmosphérique est une combinaison chimique d'oxygène et de nitrogène, ou seulement un mélange de ces gaz. Le fait, que les volumes relatifs de nitrogène et d'oxygène sont presque dans la proportion de 4 à 1, conduisit *Th. Thomson* à admettre que ces gaz se trouvaient à l'état de combinaison ; et il chercha de toute manière à en fournir la preuve. Mais comme aucune autre circonstance ne parle en faveur de cette hypothèse, et que d'ailleurs ces proportions ne sont pas des multiples exacts, elle a été abandonnée, comme dénuée de fondement.

C'est une question bien intéressante que celle de savoir de quelle manière les quantités relatives d'oxygène et de nitrogène

se maintiennent intactes dans l'atmosphère, quoique le premier de ces gaz soit continuellement absorbé et engagé dans des combinaisons, tandis que l'autre paraît être indifférent. Le gaz oxygène est sans cesse consumé à la surface de la terre par la respiration des animaux et par la putréfaction des corps organiques, qui ont pour dernier résultat la transformation de leur carbone en acide carbonique, et de leur hydrogène en eau. Si, de plus, on tient compte des quantités si grandes d'oxygène qui sont converties par la combustion en acide carbonique, et que l'on réunisse par le calcul toutes ces quantités d'oxygène absorbé chaque heure à la surface du globe, on trouve que la quantité en est extrêmement considérable, et devient vraiment surprenante, lorsqu'on applique ce calcul à des milliers d'années. On a donc tout lieu de se demander ce qui supplée à cette perte énorme d'oxygène.

*Dumas* et *Boussingault* ont cherché à prouver que la quantité d'oxygène contenue dans l'air est si grande comparativement à la consommation de ce gaz, qu'une diminution continue pouvait bien avoir lieu, mais que cette diminution devait être si faible, qu'au bout de quelques milliers d'années elle échapperait encore à l'analyse par les moyens eudiométriques. D'après un calcul par lequel la consommation annuelle de gaz oxygène fut évaluée d'une manière tout à fait arbitraire, ces physiciens ont admis que l'atmosphère perdait, dans l'espace d'un siècle, tout au plus  $\frac{2}{13,400}$  d'oxygène en poids, et par conséquent  $\frac{2}{1340}$  dans dix siècles. Mais comme la majeure partie de l'oxygène absorbé se transforme en gaz acide carbonique, et que l'atmosphère, depuis un nombre inconnu de milliers d'années, n'en contient pas plus de  $\frac{4}{10,000}$  de son volume, il devient à l'instant même évident qu'il se produit dans la nature une action par laquelle l'oxygène, combiné avec le carbone, reprend la forme de gaz oxygène libre.

C'est *Priestley* qui a découvert quelle était cette action. Il trouva que les feuilles, et en général les parties vertes des plantes, décomposent, sous l'influence de la lumière solaire, l'acide carbonique gazeux ou dissous dans l'eau, en s'appropriant le carbone et en dégagant le gaz oxygène. Plus tard, les expériences d'*Aimé* ont fait voir que les plantes qui croissent au fond de la mer possèdent la même propriété. Dès que les rayons du soleil pénètrent jusqu'à elles, à travers l'eau, ces plantes se couvrent de bulles, très-riches en oxygène, et qui s'en détachent peu à peu et mon-

tent à la surface de l'eau. C'est l'acide carbonique libre, dissous dans l'eau de mer, qui se trouve de cette manière décomposé, et empêché de s'y rassembler en plus grande quantité.

Nous savons donc avec certitude que les plantes décomposent le gaz acide carbonique sous l'influence de la lumière solaire, et le transforment en gaz oxygène qui se dégage, et en carbone qu'elles s'approprient. Mais la question à laquelle la réponse manque, et que l'expérience parviendra difficilement à résoudre, c'est de savoir si les plantes ne décomposent pas simultanément l'acide carbonique et l'eau en s'appropriant le carbone, aussi bien que de l'hydrogène et une partie de l'oxygène, tandis que le reste de ce dernier gaz se dégagerait librement dans l'air. Un coup d'œil jeté sur l'économie générale de la nature rend cette dernière hypothèse assez probable.

Nous ne pouvons déterminer avec certitude jusqu'à quel point les plantes régénèrent l'oxygène de l'air ; mais l'expérience nous apprend que les plantes enfermées dans du gaz acide carbonique se combinent avec une quantité de carbone d'autant plus grande, et dégagent d'autant plus d'oxygène, que la quantité de gaz acide carbonique humide qui se trouve en présence est elle-même plus grande. Il résulte de là que la végétation est le principe régulateur qui empêche d'un côté l'acide carbonique de l'air d'augmenter continuellement, et de l'autre le gaz oxygène de diminuer en proportion ; de plus, que l'air lui-même fournit aux plantes une portion assez considérable des substances nécessaires à leur développement.

Une autre conséquence que nous pouvons tirer de là, c'est que le carbone, et probablement aussi l'hydrogène, décrivent dans le règne organique un cercle permanent. Les corps organisés morts transforment l'oxygène de l'air en acide carbonique et en eau, qui se répandent l'un et l'autre dans l'atmosphère, d'où les plantes vivantes les enlèvent pour les faire entrer dans de nouvelles combinaisons organiques. Ce phénomène répond d'une manière satisfaisante aux questions relatives à la quantité invariable d'oxygène dans l'air atmosphérique.



# COMBINAISONS DES MÉTALLOÏDES

ET DE QUELQUES CORPS COMPOSÉS QUE CES MÉTALLOÏDES FORMENT

## AVEC L'OXYGÈNE.

COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE.  
EAU ET SUROXYDE D'HYDROGÈNE.

### *Eau.*

La composition de l'eau a été une des découvertes les plus fécondes en résultats. Jusqu'en 1783, l'eau fut considérée comme un des éléments de la nature. *Priestley* avait observé, dans le commencement des années 1780 à 1790, que lorsque le gaz hydrogène brûle dans un vase de verre aux dépens de l'air ou du gaz oxygène, il se dépose sur les parois intérieures du vase une légère rosée d'eau ; mais il n'en tira aucune conclusion par rapport à l'origine de l'eau. *Watt*, auquel il fit part de cette expérience, l'expliqua en admettant que l'oxygène était pourvu de phlogistique par l'air combustible, et de cette manière transformé en eau. A la même époque, *Cavendish* était occupé d'une série d'excellents essais sur la production de l'eau, au moyen des gaz oxygène et hydrogène ; il fut conduit à la même conclusion, qu'il formula d'une manière plus positive en disant que le gaz oxygène était de l'eau privée de phlogistique, et le gaz hydrogène de l'eau sursaturée de la même substance hypothétique, et que, par la combinaison réciproque de ces gaz, l'eau reparaisait dans son état primitif. D'après cette explication, l'eau était toujours un corps simple, renfermant les parties pondérables du gaz oxygène et du gaz hydrogène. De son côté, *Lavoisier* se livra également à des recherches sur la nature de l'eau. Les expériences de *Cavendish* lui étaient en partie connues ; mais il en tira, ainsi que de celles qu'il exécuta lui-



même, une conclusion bien différente, savoir, que l'eau était un corps composé; qu'elle était formée de deux corps élémentaires, l'hydrogène et l'oxygène, qui constituaient les parties pondérables du gaz hydrogène et du gaz oxygène, et que l'eau provenant de leur union pesait autant que les deux gaz combinés.

Cette découverte se partage donc en deux. L'une constate qu'il y a formation d'eau toutes les fois que le gaz hydrogène brûle dans le gaz oxygène; et l'autre, que ces gaz ne sont pas de l'eau; que l'un est privée, et l'autre sursaturé de phlogistique; que chacun constitue de son côté un corps simple, et que tous deux donnent lieu, par leur union, à l'eau, qui, d'après cela, est un oxyde d'hydrogène. La découverte de la production de l'eau pendant la combustion du gaz hydrogène dans l'eau ou dans l'oxygène appartient donc en commun à *Priestley* et *Cavendish*, tandis que la découverte d'après laquelle l'eau est un corps composé, un oxyde d'hydrogène, est due à *Lavoisier*. Il est assez singulier qu'on ait généralement attribué à *Cavendish* tout l'honneur de cette découverte, par la raison que plusieurs de ses expériences avaient été connues de *Lavoisier*. Mais il existe entre la part que chacun de ces physiciens a eue à la découverte, la même différence qu'entre la découverte des circonstances sous lesquelles un corps prend naissance, et la détermination de la composition chimique de ce corps. On croyait qu'il suffisait de traduire le langage de la théorie phlogistique en celui adopté par *Lavoisier* pour la théorie anti-phlogistique, pour assurer à *Cavendish* tout l'honneur de la découverte. C'est ainsi que les choses nous apparaissent aujourd'hui; mais elles étaient tout autres à l'époque où les recherches furent entreprises. C'est le langage antiphlogistique qui est basé sur cette découverte, ainsi que sur d'autres analogues, que l'on doit à *Lavoisier*. En effet, la découverte de la composition de l'eau fut communiquée par *Lavoisier*, en novembre 1783, à l'Académie des sciences de France, tandis que *Cavendish* ne fit qu'en janvier 1784, à la Société royale de Londres, la lecture de son rapport, à une époque où il n'était pas sans connaître les résultats obtenus par *Lavoisier*; mais il se passa encore beaucoup de temps avant qu'il pût se convaincre de la justesse de la doctrine qui établit la composition de l'eau.

J'ai déjà dit plus haut que l'eau est composée d'oxygène et d'hydrogène, et j'ai fait voir comment on peut séparer ces deux élé-

ments l'un de l'autre. Nous allons voir maintenant de quelle manière on parvient, en les réunissant, à reproduire l'eau.

Je crois superflu de décrire ici toutes les expériences exactes qu'on a entreprises pour recomposer l'eau avec ses éléments, et de déterminer les quantités relatives de ceux-ci. Il suffit de dire qu'on a brûlé ensemble du gaz oxygène et du gaz hydrogène dans des appareils où le poids des gaz pouvait être déterminé avec précision avant l'expérience, ainsi que celui de l'eau obtenue et du gaz restant, et que constamment on a trouvé le poids de l'eau ainsi produite, égal à celui des gaz qui avaient disparu. Dans les expériences que *Fourcroy*, *Vauquelin* et *Séguin* ont faites assez en grand pour produire une quantité d'eau pondérable avec des gaz d'un poids connu, et qui leur ont fourni plusieurs onces de liquide résultant de la combustion, on a cru trouver que l'eau était composée de 85 parties d'oxygène et 15 d'hydrogène. Mais il a été constaté ensuite, par des expériences rigoureuses, que deux volumes de gaz hydrogène se combinent exactement avec un volume de gaz oxygène; et depuis que l'on a déterminé les poids relatifs des deux gaz, il a été reconnu que l'eau est composée de 88,904 parties d'oxygène et 11,096 d'hydrogène, en poids.

J'ai déjà rapporté, en traitant de l'hydrogène, que l'eau est formée d'un atome d'oxygène sur deux atomes d'hydrogène. L'atome d'eau désigné par le symbole  $H^2O$  ou  $H$ , pèse 112,479.

Après la pesée des gaz eux-mêmes, le meilleur moyen de déterminer la composition de l'eau d'une manière précise, consiste à mettre une quantité connue d'oxyde cuivrique dans la boule de verre *d* (fig. 13, pl. I), à diriger ensuite du gaz hydrogène pur et sec dans ce tube, et, après l'expulsion de l'air atmosphérique, à chauffer l'oxyde au-dessus d'une lampe à esprit-de-vin; l'oxyde se trouve réduit et de l'eau formée. On recueille cette eau et on la pèse; on pèse également le cuivre métallique restant: alors ce que l'eau pèse au delà du poids que l'oxyde a perdu, exprime les quantités relatives de l'hydrogène et de l'oxygène qui ont servi à la formation de l'eau. Ce résultat est conforme à celui qu'on obtient par la détermination de la densité des deux gaz.

Une expérience qui consiste à se procurer du gaz hydrogène en faisant passer des vapeurs aqueuses à travers des morceaux de fil de fer rouges, a appris qu'on obtient de cette manière un vo-

lume de gaz hydrogène correspondant à l'augmentation que le fer a éprouvée dans son poids par l'absorption de l'oxygène. Ainsi la synthèse et l'analyse se sont réunies pour procurer les mêmes-résultats par rapport à la composition de l'eau. Je vais faire connaître encore une expérience dans laquelle la production de l'eau, par la combustion des gaz oxygène et hydrogène, peut s'opérer à l'aide d'un appareil fort simple, mais toutefois sans offrir un degré d'exactitude qui permette de peser les produits.

On prépare du gaz oxygène et du gaz hydrogène d'après l'une des manières qui ont été décrites précédemment, et l'on reçoit ces gaz, chacun à part, dans des réservoirs semblables à ceux qui seront décrits dans l'Appendice, à la fin du dernier volume. Au conduit de ces réservoirs on fixe, par le moyen d'un tube flexible en gomme élastique, qu'on interpose entre eux, un tube de verre offrant la courbure que présente la fig. 23, pl. I. En même temps on se procure une cloche en cristal, semblable à celle qui est représentée fig. 24. Cette cloche doit être parfaitement sèche dans son intérieur, au moment où l'on commence l'expérience; on se sert, pour la remplir d'oxygène, du procédé suivant, qui dispense d'avoir recours à l'eau ou au mercure. On renverse la cloche, comme dans la fig. 25, et l'on adapte à sa large ouverture, tournée vers le haut, un bouchon de liège qui la remplit exactement, et dans lequel on a eu soin de pratiquer auparavant deux trous. Par l'un de ces trous passe un tube de verre qui s'enfonce jusqu'au bouchon de l'ouverture inférieure de la cloche, et dont l'extrémité supérieure, qui est recourbée (comme dans la figure), s'adapte, au moyen d'un tube de gomme élastique, dans le conduit du réservoir d'oxygène. On enfonce à travers l'autre trou un tube de verre court, qui se termine dans la cloche au niveau même du bouchon, sans faire aucune saillie. L'appareil étant ainsi disposé, on fait arriver du gaz oxygène dans la cloche, d'abord lentement, ensuite plus rapidement; en raison de son poids il tombe au fond, et refoule l'air atmosphérique, plus léger, vers la partie supérieure, où ce gaz sort par le tube court, comme je l'ai dit dans l'histoire du gaz chlore. D'après les détails dans lesquels je suis entré précédemment sur la tendance qu'ont les gaz à se mêler avec l'air atmosphérique, il est facile de prévoir qu'une portion de l'oxygène doit se mêler ici avec l'air, avant que celui-ci puisse être chassé au dehors par la partie supérieure de la cloche;

mais on reconnaît aisément si cette dernière est remplie d'oxygène, en approchant du tube court une allumette en ignition, qui s'enflamme et brûle avec sa vivacité accoutumée dans le gaz oxygène, aussitôt que l'air est totalement expulsé et que l'oxygène lui-même commence à se dégager. Si l'on a la précaution de laisser s'écouler un peu d'oxygène, le mélange de ce gaz et d'air, qui se formait au-dessus du courant affluent de gaz oxygène pur, sort en même temps, et le gaz contenu dans la cloche se trouve d'autant mieux débarrassé de nitrogène. — Tout étant ainsi disposé, les tubes de verre recourbés qui tiennent aux réservoirs des gaz sont placés ensemble dans un verre à demi rempli de mercure, comme le présente la fig. 23. On ouvre le réservoir d'hydrogène, et on allume le gaz, en cherchant à régler le courant par le moyen de la soupape, de manière que la flamme ne soit pas trop grande. Ensuite on retire le bouchon de la cloche de verre pleine d'oxygène, et on renverse promptement cette cloche sur les tubes, de manière que son extrémité ouverte plonge dans le mercure. Cela fait, on ouvre la soupape de l'oxygène, mais avec précaution, afin qu'il ne passe dans la cloche que la moitié en oxygène, comparativement à l'hydrogène; parce qu'autrement elle se remplirait de plus d'oxygène que ce dernier gaz n'en peut consumer, de sorte que le mercure serait refoulé, et que les gaz s'échapperaient par l'ouverture. L'eau qui se forme est refroidie par la cloche, se dépose sur ses parois, le long desquelles on la voit couler goutte à goutte, et se rassemble dans l'enfoncement ménagé au bas de la cloche, en *b*, fig. 24. Plus l'opération marche lentement, moins la cloche s'échauffe, et mieux l'expérience réussit.

L'eau ainsi obtenue a ordinairement une saveur aigrelette, et contient un peu d'acide nitrique. Ce dernier provient du nitrogène qui peut se trouver mêlé soit au gaz hydrogène, soit au gaz oxygène, et qui, venant à être échauffé par la flamme du gaz hydrogène, se convertit en acide nitrique par la combustion. Cependant, en apportant beaucoup de soin à préparer l'oxygène et à remplir la cloche, on peut parvenir à se procurer de l'eau parfaitement pure et exempte d'acide nitrique. Si, au contraire, il reste de l'air atmosphérique dans la cloche à l'instant où l'expérience commence, la quantité d'acide contenue dans l'eau peut devenir assez considérable.

L'eau est toujours liquide à la température ordinaire de notre

atmosphère; mais si la température baisse au-dessous de zéro du thermomètre, elle prend la forme solide et se convertit en *glace*. La glace n'est donc autre chose que de l'eau solidifiée; il y a la même différence entre elle et l'eau liquide, qu'entre le soufre solide et le soufre fondu. Une partie considérable de la surface de la terre est formée par de l'eau à l'état solide, et on ne la trouve liquide que dans les régions qui peuvent être chauffées par les rayons solaires.

Lorsque l'eau se congèle, elle prend une forme cristalline, comme la plupart des autres corps. C'est ce que prouvent assez les figures dont se couvrent en hiver les vitrages de nos fenêtres. Si l'on examine l'eau qui commence à se congeler lentement dans un vase mince et à un froid modéré, on voit se former d'abord une légère pellicule de glace à la surface, puis des aiguilles qui se dessinent sous des angles déterminés de 60 et 120 degrés; à ces aiguilles s'en joignent d'autres, puis d'autres encore, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'enfin la masse entière soit devenue solide. Ces cristaux prennent, comme ceux d'autres corps, des formes diverses, qui dépendent soit de l'intensité du froid et de la rapidité avec laquelle les cristaux se produisent, soit des différents degrés de repos pendant la congélation, et d'autres circonstances semblables. Ainsi, on trouve l'eau cristallisée, tantôt en longues aiguilles droites, tantôt en plumes, tantôt en feuilles brillantes et écailleuses, qui laissent entre elles des intervalles polygones, etc. Cependant, on n'a observé que rarement des cristaux de glace bien formés. Dans un endroit où le brouillard d'une chute d'eau avait produit, à une température de  $-0^{\circ},5$ , des stalactites de glace pendantes à une arche de pont, *Clarke* trouva des cristaux rhomboédriques présentant des angles de 60 et 120 degrés. On a rencontré plus souvent des prismes hexaèdres réguliers, mais presque jamais ces prismes n'étaient terminés; et *Smithson* dit avoir observé des cristaux de glace sous la forme de doubles pyramides à six pans, dans lesquelles les deux faces terminales faisaient ensemble un angle de 80 degrés. Toutes ces formes appartiennent au système rhomboédrique.

Pendant un repos parfait il faut une température bien plus basse que le degré de congélation, pour que l'eau passe à l'état solide. J'ai déjà dit précédemment qu'alors elle peut demeurer liquide à plusieurs degrés au-dessous de zéro, et qu'elle ne se prend en masse

que quand on la remue. Dans le vide, elle ne gèle jamais que quand elle est refroidie presque jusqu'à  $-5$  degrés; mais au moment de sa solidification, elle se réchauffe jusqu'à zéro.

La glace fait une exception peu commune au rapport qui existe ordinairement entre le volume des corps à l'état liquide et celui de ces mêmes corps à l'état solide. Elle est plus légère, et par conséquent occupe un espace plus grand, qu'un pareil volume d'eau liquide. Sa densité est de 0,916, et quelquefois moindre encore. Nous ignorons à quoi tient cette expansion de l'eau congelée. Elle commence à quatre degrés au-dessus du point de congélation, augmente peu à peu jusqu'au moment où l'eau se solidifie, et augmente alors tout à coup considérablement. Cette dilatation dépend en partie d'une cause accidentelle qui rend la densité de la glace moindre qu'elle ne serait sans cela. Cette cause consiste en ce que l'eau contient une quantité déterminée d'air qui ne peut point prendre la forme solide, et qui, au moment de la congélation, se sépare en une infinité de petites bulles dont la présence rend la glace opaque, et qu'on peut apercevoir même à l'œil nu. On a essayé de débarrasser l'eau de cet air par l'ébullition ou par la machine pneumatique, et, malgré cette précaution, on a toujours trouvé des bulles dans la glace. Cependant, lorsqu'on fait bouillir de l'eau distillée dans un petit matras de verre, de manière que l'air sorte par la partie supérieure de l'appareil, et soit remplacé par du gaz aqueux, puis qu'on bouche hermétiquement le matras pendant l'ébullition, et qu'ensuite on expose cette eau à la congélation, on obtient une masse de glace parfaitement exempte d'air et transparente, dans laquelle la glace ne se distingue de l'eau qu'au moyen de la réfraction des rayons lumineux par les faces de ses cristaux. Mais cette glace même est moins pesante que l'eau. La dilatation de la glace se fait avec une telle force, qu'un globe de cuivre qu'on remplit d'eau, et qu'on bouche bien, éclate lorsque le liquide vient à se congeler.

L'eau qui contient d'autres substances, par exemple, des sels, des acides, de l'alcool, etc., gèle, à peu d'exceptions près, plus lentement que l'eau pure, et avec d'autant plus de lenteur que la quantité de ces substances étrangères y est plus considérable. Quand une dissolution semblable se congèle en partie, il n'y a ordinairement que l'eau presque seule qui prend la forme solide, et le liquide se concentre en raison de la perte qu'il a éprouvée.

Aussi est-on dans l'usage d'employer ce moyen pour concentrer, par exemple, le vinaigre et le suc de citron.

La glace est conductrice de la chaleur pour tous les degrés au-dessous de zéro; cependant c'est un mauvais conducteur. Au-dessus de zéro, elle absorbe le calorique, et se convertit en eau. On peut l'électriser par le frottement, d'où il suit qu'elle ne saurait être rangée parmi les corps conducteurs de l'électricité. Lorsqu'elle se fond, les cristaux les plus réguliers, et les aiguilles qui se sont formées en premier lieu, se conservent plus longtemps que le reste, moins régulièrement cristallisé, de la masse. Pour se convertir en eau à la température de zéro, la glace fait passer à l'état latent autant de calorique qu'il en faudrait pour échauffer jusqu'à  $+ 75$  degrés une égale quantité d'eau liquide à  $0^{\circ}$ .

L'eau, à l'état liquide, est un peu élastique, comme tous les liquides; cependant la compression qu'on peut lui faire subir est tellement peu considérable, qu'on a pendant longtemps considéré comme une chose impossible de la réduire à un volume moindre que le sien. La pression d'une atmosphère entière diminue à peine son volume de 0,000048. Cependant, sa propre pesanteur la comprime à tel point dans les lacs et dans la mer, que sa densité va toujours en augmentant depuis sa surface jusqu'au fond. La compression de l'eau a été difficile à déterminer pendant longtemps, parce que les vaisseaux dans lesquels on l'essayait étaient susceptibles de se distendre par la pression; mais enfin *Perkins* est parvenu à entourer l'appareil propre à constater la compressibilité de l'eau, d'eau comprimée avec la même force. Cet appareil a été simplifié depuis par *OErsted*; de manière que l'expérience est maintenant une de celles qu'on peut faire avec la plus grande facilité dans une leçon publique. *OErsted* trouva dans ses expériences qu'à la température de  $+ 4^{\circ}$ , ou à des températures voisines, la compression de l'eau est, jusqu'à un certain point, proportionnelle à la pression exercée, tandis qu'elle ne l'est pas à des températures plus élevées. Ce physicien croit que ce résultat dépend de ce que la température éprouve, avec la diminution du volume, une élévation égale à  $\frac{1}{40}$  degré du thermomètre pour chaque pression atmosphérique. A  $+ 4^{\circ}$ , le volume de l'eau est si peu changé par la chaleur, que la vapeur qui se dégage ne peut opposer aucune résistance sensible à la force comprimante, ainsi qu'on le verra

dans les tableaux suivants sur la dilatation de l'eau à différents degrés de température.

La chaleur spécifique de l'eau est supposée = 1,000, ainsi que sa densité ; elle sert de terme de comparaison pour tous les autres corps. L'eau pure n'a ni couleur, ni odeur, ni saveur. Elle est, par elle-même, absolument invariable. A l'instar de tous les autres corps, elle est dilatée par le calorique. Mais il y a une différence remarquable entre cette dilatation et celle d'autres corps. Elle est très-faible, et, depuis zéro jusqu'à + 100 degrés, elle ne s'élève qu'à 0,012 du volume de l'eau.

La plus grande densité de l'eau ne correspond point à zéro, mais seulement à + 4°, ou près de cette température. Il est impossible de déterminer avec rigueur le point qui coïncide avec le maximum de densité, parce que l'eau présente, entre 3°,75 et 4°5, des différences de volume si petites, qu'on ne peut les déterminer avec exactitude ; et c'est pour cela que dans différentes expériences le point de la plus grande densité de l'eau a été fixé tantôt un peu au-dessus, tantôt un peu au-dessous de 4°. On peut donc adopter ce nombre de degrés sans commettre une erreur notable. Le point important est que les changements de volume qu'éprouve l'eau au-dessus et au-dessous de 4°, aient été déterminés avec exactitude. A partir de ce point, le liquide va toujours en se dilatant, soit qu'il se refroidisse, soit qu'il s'échauffe ; de manière qu'à zéro il occupe exactement le même volume qu'à + 9 degrés. C'est ce qu'on peut démontrer par une expérience fort simple. On plonge deux thermomètres dans un verre d'eau à zéro, de manière que la boule de l'un soit un peu plus élevée que celle de l'autre. A mesure que l'eau s'échauffe, le thermomètre dont la boule est le plus profondément située monte, parce que l'eau plus chaude s'enfonce dans la froide. Lorsque l'instrument inférieur est arrivé à + 4°, il cesse de monter ; mais le supérieur s'élève jusqu'à + 4°, et les deux instruments sont alors égaux ; au bout de quelques instants, le supérieur monte bien plus rapidement que l'inférieur, parce qu'à ce moment l'eau chaude surnage la froide. Cependant, cette expérience ne peut jamais être assez exacte pour donner autre chose qu'une indication approximative du véritable état du thermomètre ; et beaucoup de physiciens ont fait à ce sujet des expériences diversement combinées, dont le résultat a varié entre trois et cinq degrés. Les recherches



les plus approfondies à cet égard sont celles de *Haellstroem d'Abo* : correction faite de toutes les circonstances qui pouvaient induire en erreur, elles ont donné le nombre, déjà cité précédemment, de  $+4^{\circ}$ .

Cependant, à ce degré extrême de densité, l'eau ne réfracte pas la lumière avec plus de force qu'elle ne fait quand elle est moins dense. *Arago* et *Fresnel* ont observé que son pouvoir réfringent augmente continuellement jusqu'au point de congélation, absolument de même que si elle se condensait sans cesse jusqu'au moment où elle se prend en masse.

Cette exception, unique en son genre, aux règles de l'action que le calorique exerce sur les corps liquides, mérite d'autant plus d'attention, que, s'il n'en était point ainsi, une grande partie des zones froides de notre globe serait inhabitable. En hiver, effectivement, l'eau, même dans les grands lacs, se refroidirait promptement jusqu'à zéro et au-dessous, et se prendrait en masse tout à la fois; les poissons périraient tous, les autres classes d'êtres vivants manqueraient d'eau liquide, et l'été suffirait à peine pour fondre ces masses énormes de glace. Mais, dans l'état actuel des choses, l'eau, dès qu'elle est refroidie jusqu'à  $+4^{\circ}$ , tombe au fond des bassins; et c'est seulement lorsque sa masse entière a acquis cette température, que sa surface peut se refroidir encore davantage, parce que l'eau plus froide surpasse alors celle qui l'est moins en légèreté, et que l'eau, comme tous les liquides, transmet le calorique avec beaucoup de lenteur. Ainsi, le fond des lacs conserve la température de  $+4^{\circ}$ , et l'eau qui s'en écoule est toujours à trois ou quatre degrés au-dessus du point de congélation, température qu'elle conserve également au fond des rivières; de sorte qu'il est rare de voir, même dans les plus rigoureux hivers de Suède, les rivières et les gros ruisseaux geler jusqu'au fond.

Dans la mer, où l'eau contient une très-grande quantité de sel en dissolution, cette anomalie n'a point lieu, d'après les recherches de *Marcet*. Ce n'est point à  $4^{\circ}$  que l'eau salée de la mer a le plus de densité; elle n'a pas non plus de point correspondant qui exprime son maximum de densité; elle se condense constamment jusqu'à ce qu'elle prenne la forme solide, et même alors il n'y a que de l'eau qui se solidifie; car le sel reste avec l'eau non congelée, formant un liquide d'autant plus concentré et pesant.

Voilà pourquoi, dans la mer elle-même, il n'y a que la surface de l'eau qui puisse se convertir en glace.

*Erman* fils a fait voir que la présence du sel marin dans l'eau abaisse le point du minimum de densité, qui finit par disparaître tout à fait lorsque le sel est assez abondant pour que la dissolution ait un poids spécifique de 1,20. *Despretz* a démontré que toutes les dissolutions aqueuses possèdent un maximum de densité, mais que ce maximum descend, pour beaucoup d'entre elles, au-dessous du point de congélation. Il se maintient au-dessus de zéro lorsque les matières dissoutes ne sont qu'en petite quantité; mais il suffit de dissoudre dans l'eau sept pour cent de son poids de sel marin, pour faire descendre son maximum de densité jusqu'à  $-12^{\circ}$ . Toutefois, l'influence qu'exercent différents corps sur l'abaissement du maximum de densité varie considérablement, en raison de la nature même de ces corps. Ainsi, le chlorure potassique fait descendre ce maximum beaucoup moins que le chlorure sodique (sel marin).

*Haellstroem* a dressé les tables suivantes sur les changements de volume de l'eau suivant les différents degrés de chaleur, aux températures ordinaires de l'air. En s'aidant du calcul des probabilités, il a reconnu que les incertitudes dans les poids qu'il donne s'élèvent à 0,000035, et par conséquent ne portent que sur les deux dernières décimales.

*Table de la densité et du volume de l'eau depuis zéro jusqu'à + 30 degrés.*

Température.	Densité.	Volume.
0°	1.....	1.....
1	1,0000466	0,9999536
2	1,0000799	0,9999202
3	1,0001004	0,9998996
4	1,00010824	0,99989177
5	1,0001032	0,9998968
6	1,0000856	0,9999144
7	1,0000555	0,9999445
8	1,0000129	0,9999872
9	0,9999579	1,0000421
10	0,9998906	1,0001094

11	.....	0,9998112	.....	1,0001888
12	.....	0,9997196	.....	1,0002804
13	.....	0,9996160	.....	1,0003841
14	.....	0,9995005	.....	1,0004997
15	.....	0,9993731	.....	1,0006273
16	.....	0,9992340	.....	1,0007666
17	.....	0,9990832	.....	1,0009176
18	.....	0,9989207	.....	1,0010805
19	.....	0,9987468	.....	1,0012548
20	.....	0,9985615	.....	1,0014406
21	.....	0,9983648	.....	1,0016379
22	.....	0,9981569	.....	1,0018465
23	.....	0,9979379	.....	1,0020664
24	.....	0,9977077	.....	1,0022976
25	.....	0,9974666	.....	1,0025398
26	.....	0,9972146	.....	1,0027932
27	.....	0,9969518	.....	1,0030575
28	.....	0,9966783	.....	1,0033327
29	.....	0,9963941	.....	1,0036189
30	.....	0,9960993	.....	1,0039160

*Table de la densité et du volume de l'eau, l'unité étant prise à la température de la plus grande densité = +4° C.*

Température.		Pesanteur spécifique.		Volume.
0°	.....	0,9998918	.....	1,0001082
1	.....	0,9999382	.....	1,0000617
2	.....	0,9999717	.....	1,0000281
3	.....	0,9999920	.....	1,0000078
4	.....	1.....	.....	1.....
5	.....	0,9999950	.....	1,0000050
6	.....	0,9999772	.....	1,0000226
7	.....	0,9999472	.....	1,0000527
8	.....	0,9999044	.....	1,0000954
9	.....	0,9998497	.....	1,0001501
10	.....	0,9997825	.....	1,0002200
11	.....	0,9997030	.....	1,0002970
12	.....	0,9996117	.....	1,0003888
13	.....	0,9995080	.....	1,0004924

14	.....	0,9993922	.....	1,0006081
15	.....	0,9992647	.....	1,0007357
16	.....	0,9991260	.....	1,0008747
17	.....	0,9989752	.....	1,0010259
18	.....	0,9988125	.....	1,0011888
19	.....	0,9986387	.....	1,0013631
20	.....	0,9984534	.....	1,0015490
21	.....	0,9982570	.....	1,0017560
22	.....	0,9980489	.....	1,0019549
23	.....	0,9978300	.....	1,0021746
24	.....	0,9976000	.....	1,0024058
25	.....	0,9973587	.....	1,0026483
26	.....	0,9971070	.....	1,0029016
27	.....	0,9968439	.....	1,0031662
28	.....	0,9965704	.....	1,0034414
29	.....	0,9962864	.....	1,0037274
30	.....	0,9959917	.....	1,0040245

*Despretz* a donné un tableau semblable pour toutes les températures entre  $0^{\circ}$  et  $100^{\circ}$ . Il a trouvé l'augmentation de volume un peu plus grande que *Haellstroem*. Je vais communiquer de ce tableau les résultats qu'il a obtenus de dix à dix degrés. Ces résultats font voir de combien s'accroît le volume de 1000 parties d'eau pour chaque nombre de degrés placé à côté.

A + $10^{\circ}$ de	0,2684
20 —	1,79
30 —	4,33
40 —	7,73
50 —	12,05
60 —	16,98
70 —	22,55
80 —	28,85
90 —	35,66
100 —	43,15

Ainsi, depuis  $+4^{\circ}$ , l'eau se dilate peu à peu jusqu'à  $+100$  degrés, et là elle acquiert le plus grand volume qu'elle soit susceptible d'avoir. Alors elle entre en ébullition et se convertit en gaz. Quelques instants avant de commencer à bouillir, elle fait parfois

entendre un frémissement. Cet effet tient à ce que les bulles de gaz aqueux qui se forment au fond se refroidissent et se condensent en montant, d'où résulte un vide que l'eau remplit, ce qui produit le bruit en question. Aussitôt que la masse entière du liquide a acquis la température de  $+ 100$  degrés, les vapeurs s'élèvent sans subir aucun changement, le bruit disparaît, et l'on entend celui que produit le bouillonnement de l'eau. Comme le point d'ébullition du liquide à  $+ 100$  degrés du thermomètre correspond, à proprement parler, à la hauteur barométrique de 336 lignes de Paris, il faut remarquer qu'à chaque ligne que le baromètre monte ou baisse, entre 342 et 320 lignes, ce même point s'élève ou s'abaisse aussi d'un quatre-vingt-quatre millième de degré. Pour faire passer l'eau du degré de l'ébullition à la forme de gaz, il faut, d'après les expériences de *Despretz*, autant de chaleur que pour porter la température du liquide de  $+ 100$  degrés à  $+ 531$  (selon *Watt* jusqu'à 524, selon *Ure* à 537, selon *Clément* et *Desormes* à 550). D'après *Gay-Lussac*, un volume donné d'eau, converti en gaz aqueux, occupe, à 76 centimètres de hauteur barométrique et à la température de  $+ 100$  degrés, 1696,4 fois autant d'espace qu'il en occupait lorsqu'il était sous la forme liquide.

A partir du point de l'ébullition, le gaz aqueux conserve la forme gazeuse, à toutes les températures plus élevées, à l'air libre, et quand il n'est point comprimé. Son volume augmente avec l'accroissement de la température, de la même manière qu'il arrive à tous les autres gaz. C'est sur cette propriété que repose la construction des machines à vapeur. Le gaz aqueux a les propriétés suivantes dans l'état de pureté. Il n'a ni couleur, ni odeur, ni saveur. Il est plus léger que l'air. Sa densité est difficile à déterminer par la balance; mais *Gay-Lussac* a fait voir que deux volumes de gaz oxygène et un volume de gaz hydrogène produisent deux volumes de gaz aqueux, d'où il suit que sa densité est de 0,6214. Par des expériences directes, *Gay-Lussac* arriva à 0,6235, *Anderson* à 0,625, et *Schmeddink* à 0,62574. Sa chaleur propre est de 0,96, ou peut-être égale à celle de l'air; comparée à celle d'un poids égal d'air, elle est de 3,136, et comparée à celle d'un égal poids d'eau liquide, elle est de 0,8407. Cette dernière comparaison indique que le calorique nécessaire pour élever la température de l'eau liquide d'un certain nombre de

degrés, de dix, par exemple, est au calorique nécessaire pour élever celle d'un poids égal de gaz aqueux d'un même nombre de degrés, dans la proportion de 1,0000 à 0,8407.

Lorsque la température du gaz aqueux descend au-dessous de + 100 degrés, ce gaz se condense, et passe à l'état d'eau liquide. Si le refroidissement a lieu dans l'air, le gaz passe à l'état intermédiaire, dans lequel il porte le nom de vapeur, et forme un amas d'eau aussi divisée que possible, semblable aux amas qui constituent les nuages. L'eau précipitée ainsi ne produit point des gouttes, mais des vésicules infiniment petites. Il est facile de s'en convaincre en examinant, avec un microscope d'un pouce et demi à deux pouces de foyer, les vapeurs aqueuses qui se forment au-dessus d'un liquide coloré, par exemple, au-dessus du café ou de l'encre, qu'on fait chauffer un peu : on voit ces petites vésicules qui se meuvent dans plusieurs directions, c'est-à-dire en suivant les courants d'air produits par l'échauffement de la surface du liquide. On observe la même chose dans les nuages, sur de hautes montagnes, ou par un temps nébuleux, lorsqu'on dirige un microscope de cette espèce sur un corps obscur, tel que le foud d'une tabatière noire. En même temps, on voit çà et là une véritable gouttelette traverser le foyer du verre grossissant, ce qui fournit un moyen de comparaison pour les vésicules. Celles-ci n'ont pas toutes la même grosseur : d'après les mesures de *Saussure*, le diamètre des plus petites est de  $\frac{1}{4500}$  de pouce, et celui des plus grosses de  $\frac{1}{2780}$ . Lorsqu'elles viennent à se heurter, elles crèvent, et forment une petite goutte.

Si le gaz aqueux se refroidit à la surface d'un liquide froid ou d'un corps solide, il ne se forme pas de vapeur, et l'eau passe tout de suite à l'état liquide.

Ce qui vient d'être dit de la condensation du gaz aqueux et de la formation des vapeurs aqueuses s'applique également à tous les liquides volatilisés par l'ébullition, qui se condensent dans l'air ou sur des corps froids.

*Évaporation.* — *Humidité atmosphérique.* Quand on laisse de l'eau à l'air libre, elle perd peu à peu de son poids, et finit par disparaître entièrement. C'est là ce qu'on appelle *évaporation*. Ce phénomène a lieu d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, la surface de l'eau plus étendue, et l'air qui l'environne plus renouvelé.

On a discuté pour savoir si, dans ce cas, l'eau est *dissoute par l'air*, comme un sel l'est par l'eau, ou si elle se *convertit en un gaz*, sans l'intermède de l'air, et uniquement par l'effet de la température. Cette dernière opinion est celle en faveur de laquelle des expériences exactes se sont prononcées. Effectivement, après avoir renfermé de l'eau dans le vide du baromètre, on a observé, non-seulement qu'elle y prend la forme de gaz tout aussi bien qu'à l'air libre, mais encore qu'elle s'y vaporise en aussi grande quantité, à hauteur égale du thermomètre, que si l'air avait accès dans l'instrument. Cette expérience nous a appris que notre planète, qu'elle fût ou non entourée par de l'air atmosphérique, aurait autour d'elle une atmosphère de gaz aqueux, dont la quantité dépendrait de la température, et serait toujours la même à des températures égales, soit qu'il y eût de l'air, soit qu'il n'y en eût pas.

Il résulte encore de là que l'affinité chimique de l'air pour l'eau n'augmente pas l'évaporation de cette dernière; et nous pouvons d'autant mieux en être convaincus, que tous les gaz absorbent la même quantité d'eau à des températures égales. D'un autre côté, il semble incompatible avec cette loi que l'évaporation de l'eau soit augmentée par le renouvellement de l'air ou par le vent, et que l'eau fasse passer ainsi à l'état latent une quantité de calorique assez considérable pour que la surface par laquelle a lieu l'évaporation se refroidisse. Mais cette contradiction n'est qu'apparente; car le renouvellement de l'air ne favorise l'évaporation qu'en entraînant le gaz aqueux formé à la surface de l'eau. Lorsqu'on se représente une surface aqueuse en évaporation, on trouve qu'il doit se former, dans la couche d'air située immédiatement sur elle, une couche de gaz aqueux qui repose sur elle aussi, et que le nouveau gaz soulève à mesure qu'il se forme; mais que, par cela même, l'évaporation doit se ralentir d'autant plus que cette couche de gaz aqueux devient plus épaisse. Le gaz aqueux met obstacle à l'évaporation, tant par son poids que par son inertie, c'est-à-dire par la résistance que tout corps en repos oppose à ceux qui veulent le mettre en mouvement. L'air est donc plutôt un obstacle qu'une circonstance favorable à l'évaporation, parce qu'il occupe l'espace dans lequel le gaz aqueux se répandrait. C'est ce qui explique pourquoi cette opération a lieu d'une manière bien plus rapide sur de hautes montagnes, dans un air plus raréfié, où le gaz aqueux trouve plus d'espace pour s'étendre. En général, l'évapo-

ration augmente dans la même proportion que la pression de l'air diminue, de manière que, d'après *Daniel*, elle est doublée quand la pression se trouve réduite à moitié; dans le vide, elle s'opère avec la rapidité du boulet lancé par une pièce de canon.

L'évaporation doit refroidir la surface qui lui sert de point de départ, quoique l'ascension de l'eau sous la forme de gaz ne soit déterminée que par la chaleur de cette surface. En effet, quand une surface aqueuse s'évapore, par exemple, à  $+ 15$  degrés, dans de l'air sec, c'est-à-dire, dans de l'air qui ne contient pas encore du gaz aqueux, le premier gaz s'élève avec la tension (1) dont l'eau jouit à  $+ 15$  degrés. Mais, pour passer à l'état de gaz, l'eau est obligée d'absorber du calorique, et par là de refroidir la surface au-dessus de laquelle elle s'élève sous forme de gaz. Si ce refroidissement était d'un demi-degré, l'eau restante serait à  $+ 14\frac{1}{2}$  degrés, et elle s'évaporerait avec la tension qui appartient à ce degré de chaleur. Si le gaz nouvellement formé vient à être enlevé en même temps, l'évaporation devient d'autant plus rapide, et le refroidissement d'autant plus considérable proportionnellement, parce que la chaleur qu'a perdue l'eau ne peut point lui être restituée avec la même promptitude par l'air et les corps voisins. Il résulte de là qu'à de basses températures, l'air étant sec, l'eau peut se refroidir par l'évaporation jusqu'au point de se congeler, et que l'éther, le sulfide carbonique et d'autres corps très-volatils produisent de même, en été, un degré de froid beaucoup plus sensible encore. Ainsi, toute surface qui s'évapore doit avoir une température plus basse que les corps voisins; et cela d'autant plus que l'évaporation a lieu d'une manière plus rapide, et que le calorique est moins complètement restitué par les corps situés aux alentours.

De tout ce qui précède, on doit conclure que l'humidité atmosphérique ne dépend point de la faculté dissolvante de l'air, mais que l'eau contenue dans l'atmosphère est un véritable gaz aqueux, qui, l'air étant même absent, entourerait la terre en quantité invariable à chaque température donnée.

Puisque je parle ici de gaz, je dois rappeler la différence qui existe entre un gaz et une vapeur. Celle-ci est un gaz précipité dans l'air, et dans lequel la matière qui le constitue se maintient suspendue dans un état de division extrême, et sous la forme

(1) On entend par là le degré de tendance des corps volatils à prendre la forme de gaz, ce dont il sera parlé plus loin.



d'une fumée opaque. Il importe donc de ne pas confondre les gaz non permanents avec les vapeurs, quoique certains auteurs considèrent à tort ces deux mots comme synonymes.

Le gaz aqueux a, comme tous les autres gaz, une tendance continuelle à se mêler avec d'autres substances gazeuses. De là vient qu'il se répand partout dans l'air, de sorte que la pesanteur de l'atmosphère ne met obstacle à l'évaporation qu'en rendant l'expansion du gaz aqueux plus difficile. L'évaporation ne peut point être empêchée par la pression d'un gaz autre que le gaz aqueux lui-même, ou en général par le nouveau gaz auquel l'évaporation elle-même donne naissance. Voilà pourquoi elle s'opère d'autant plus rapidement qu'il y a moins de gaz aqueux contenu dans l'air, et qu'elle cesse à peu près entièrement lorsque celui-ci renferme autant de gaz qu'il peut en contenir à la température de la surface par laquelle l'évaporation a lieu.

Tout ce que j'ai dit de l'eau s'applique aussi aux autres corps volatils, comme l'éther, l'alcool, l'acide sulfurique, le mercure, etc., quoique l'évaporation soit si peu considérable dans ces deux derniers corps, qui jouissent d'une volatilité moins grande, qu'on peut la considérer comme nulle à la température ordinaire de l'air.

Lorsque de l'eau ou tout autre liquide volatil s'évapore, et que le gaz qui s'en dégage se mêle avec l'air, le poids du mélange gazeiforme augmente d'une quantité égale au poids du gaz non permanent ajouté; d'où il suit que celui-ci doit alors supporter une colonne de mercure d'autant plus élevée. On peut aisément s'en convaincre par une expérience fort simple. Que l'on courbe un tube de verre d'un huitième à un quart de pouce de diamètre, de manière à lui donner la forme d'un siphon; qu'on ferme l'une de ses extrémités à la lampe de l'émailleur; qu'on verse ensuite dans l'autre assez de mercure pour que le métal s'élève un peu au-dessus du milieu de la branche; puis qu'en inclinant celle-ci on fasse sortir de l'autre assez d'air pour que le mercure soit à la même hauteur dans toutes les deux quand on redresse le siphon; cela fait, qu'on fixe le siphon dans cette position, qu'on attache ensuite à l'extrémité d'un fil de fer doux recuit un petit morceau d'éponge fine imbibée d'un liquide volatil quelconque, comme de l'eau, de l'alcool ou de l'éther, et qu'on porte cette éponge, à travers le mercure, dans la branche fermée, où on la laisse quelques instants, le liquide s'y évapore jusqu'à ce qu'il y en ait assez qui ait pris la forme gazeuse

pour fournir la quantité de gaz susceptible de se maintenir à la température du moment; qu'on retire ensuite le fil avec l'éponge, et l'on trouve le mercure plus élevé dans la branche ouverte que dans l'autre. Lorsqu'on opère sur de l'eau, ce surcroît d'élevation ne dépasse point une ou deux lignes à la température ordinaire de l'atmosphère; mais il est plus considérable pour l'alcool, et va même jusqu'à quelques pouces pour l'éther.

Si, variant l'expérience, on remplit plusieurs tubes barométriques de mercure, et qu'on les renverse les uns auprès des autres dans un vase rempli du même métal, on trouve (lorsque, avant qu'on versât le mercure, l'un de ces tubes était bien sec, et les autres mouillés, l'un avec de l'eau, le second avec de l'alcool, le troisième avec de l'éther) que le métal s'y tient à des hauteurs inégales dans tous, et que celui dans lequel il s'élève le moins est celui où il offrait la hauteur la plus considérable dans l'expérience précédente. Mais la cause est la même dans les deux cas: dans le premier, la pesanteur du gaz non permanent soulève une colonne de mercure jusqu'à une certaine hauteur; dans le second, au contraire, la pesanteur de ce gaz supplée à une colonne de mercure d'égale hauteur, pour faire équilibre à l'atmosphère.

On se sert de la hauteur de la colonne de mercure pour mesurer la tendance des liquides volatils à prendre la forme de gaz, et on appelle cette tendance leur *force d'expansion* ou leur *tension*. Ainsi, par exemple, on dit que la tension de l'eau est d'un  $\frac{1}{2}$  pouce à + 15 degrés de température, ou plus exactement de 12,837 millimètres, parce qu'à cette température le gaz aqueux supporte une colonne de mercure de cette hauteur. La table suivante, tirée du *Traité de physique expérimentale et mathématique de Biot* (t. I, p. 531), indique la tension de l'eau en millimètres pour chaque degré du thermomètre centigrade.

*Tension de l'eau en millimètres pour chaque degré du thermomètre centigrade.*

Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.
— 20	1,333	— 16	1,755	— 12	2,302
— 19	1,429	— 15	1,879	— 11	2,461
— 18	1,531	— 14	2,011	— 10	2,631
— 17	1,638	— 13	2,152	— 9	2,812

Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.
— 8	3,005	+ 31	32,410	+ 70	229,07
— 7	3,210	+ 32	34,261	+ 71	239,45
— 6	3,428	+ 33	36,188	+ 72	250,23
— 5	3,660	+ 34	38,254	+ 73	261,43
— 4	3,907	+ 35	40,404	+ 74	273,03
— 3	4,170	+ 36	42,743	+ 75	285,07
— 2	4,448	+ 37	45,038	+ 76	297,57
— 1	4,745	+ 38	44,579	+ 77	310,49
0	5,059	+ 39	50,147	+ 78	323,89
+ 1	5,393	+ 40	52,998	+ 79	337,76
+ 2	5,748	+ 41	55,772	+ 80	352,08
+ 3	6,123	+ 42	58,792	+ 81	367,00
+ 4	6,523	+ 43	61,958	+ 82	382,38
+ 5	6,947	+ 44	65,627	+ 83	398,28
+ 6	7,396	+ 45	68,751	+ 84	414,73
+ 7	7,871	+ 46	72,393	+ 85	431,71
+ 8	8,375	+ 47	76,205	+ 86	449,26
+ 9	8,909	+ 48	80,195	+ 87	467,38
+ 10	9,475	+ 49	84,370	+ 88	486,09
+ 11	10,074	+ 50	88,742	+ 89	505,38
+ 12	10,707	+ 51	93,301	+ 90	525,28
+ 13	11,378	+ 52	98,075	+ 91	545,80
+ 14	12,087	+ 53	103,06	+ 92	566,95
+ 15	12,837	+ 54	108,27	+ 93	588,74
+ 16	13,630	+ 55	113,71	+ 94	611,18
+ 17	14,468	+ 56	119,39	+ 95	634,27
+ 18	15,353	+ 57	125,31	+ 96	658,05
+ 19	16,288	+ 58	131,50	+ 97	682,59
+ 20	17,314	+ 59	137,94	+ 98	707,63
+ 21	18,317	+ 60	144,66	+ 99	733,46
+ 22	19,417	+ 61	151,70	+ 100	760,00
+ 23	20,577	+ 62	158,96	+ 101	787,27
+ 24	21,805	+ 63	166,56	+ 102	815,26
+ 25	23,090	+ 64	174,47	+ 103	843,98
+ 26	24,452	+ 65	182,71	+ 104	873,44
+ 27	25,881	+ 66	191,27	+ 105	903,64
+ 28	27,390	+ 67	200,18	+ 106	934,81
+ 29	29,045	+ 68	209,44	+ 107	966,31
+ 30	30,643	+ 69	219,06	+ 108	994,79

## EAU.

Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.	Degrés.	Tension.
+ 109	1032,04	+ 117	1325,98	+ 125	1669,31
+ 110	1066,06	+ 118	1366,22	+ 126	1715,58
+ 111	1100,87	+ 119	1407,24	+ 127	1762,56
+ 112	1136,43	+ 120	1448,88	+ 128	1810,25
+ 113	1172,78	+ 121	1491,58	+ 129	1858,63
+ 114	1209,90	+ 122	1534,89	+ 130	1907,67
+ 115	1247,81	+ 123	1578,96		
+ 116	1286,51	+ 124	1623,67		

Si nous revenons à l'exemple précité du siphon, et que nous nous figurions le verre de sa branche fermée ayant la faculté de se distendre, le mercure devrait baisser dans la branche ouverte, tandis que l'air augmenterait de volume dans l'autre, par l'addition du gaz aqueux. Mais lorsqu'on connaît la force d'expansion ou la tension du liquide évaporé, il est facile de calculer de combien l'air se trouve distendu par le mélange de celui-ci, parce que la somme des tensions de tous deux fait équilibre à la pression de l'atmosphère, c'est-à-dire, doit être égale à la hauteur barométrique à laquelle on fait l'expérience. Supposons que nous fassions évaporer dans de l'air, à 76 centimètres de hauteur barométrique, un liquide dont la tension soit de 38 centimètres, la somme des tensions de tous deux est de 1,14 mètre tant qu'ils sont renfermés; mais dès qu'ils acquièrent la liberté de s'étendre, leur volume augmente jusqu'à ce que leur tension commune soit de 76 centimètres. Mais alors le volume de l'air est doublé, de manière que sa tension n'équivaut qu'à 38 centimètres, c'est-à-dire que le volume du gaz ajouté est égal à celui de l'air. Si, au contraire, la tension du liquide est de 19 centimètres, il faut que l'air se dilate jusqu'à ce que sa tension soit de 57 centimètres, c'est-à-dire que son volume augmente d'un quart, car  $19:76::1:4$ , et le volume du gaz nouvellement formé fait le quart du volume de l'air. Enfin, si la tension du liquide était de 72 centimètres (telle, par exemple, que celle de l'éther près de son point d'ébullition), il faudrait que l'air se dilatât jusqu'à ce que sa tension fût seulement encore de 4 centimètres, c'est-à-dire que son volume se multiplierait dix-neuf fois, car  $4:76::1:19$ . Prenons encore un exemple dans la table de *Biot*. Nous voyons par cette table que la tension de l'eau à + 18 degrés est de 15,355 millimètres, c'est-à-dire que l'expansion propre de l'air doit correspondre alors à 744,647 millimètres. Or,  $15,35:760::1:49,5$ ; l'air doit s'être dilaté de deux

pour cent de son volume, ce qui forme le volume de l'eau à l'état de gaz.

Par ordre du gouvernement français, *Dulong et Arago* ont fait des expériences sur la tension de l'eau à des températures élevées. La table suivante est basée sur le résultat de ces expériences :

ÉLASTICITÉ DES VAPEURS		TEMPÉRATURE correspondante de la vapeur.	PRESSION sur un centimètre carré en kilogrammes.
exprimée en atmosphères.	comparée avec une colonne de mercure en mètres.		
1	0 <sup>m</sup> ,76	100°	1 <sup>k</sup> ,033
1,5	1,14	112,2	1,549
2	1,52	121,4	2,066
2,5	1,90	128,8	2,582
3	2,28	135,1	3,099
3,5	2,66	140,6	3,615
4	3,04	145,4	4,132
4,5	3,42	149,06	4,648
5	3,80	153,08	5,165
5,5	4,18	156,8	5,681
6	4,56	160,2	6,198
6,5	4,94	163,48	6,714
7	5,32	166,5	7,231
7,6	5,70	169,37	7,747
8	6,08	172,1	8,264
9	6,84	177,1	9,297
10	7,60	181,6	10,330
11	7,36	186,03	11,363
12	9,12	190	12,396
13	9,88	193,7	13,429
14	10,64	197,49	14,462
15	11,40	200,48	15,495
16	12,16	203,6	16,528
17	12,92	206,57	17,561
18	13,68	209,4	18,494
19	14,44	212,1	19,627
20	15,20	214,7	20,660
21	15,96	217,2	21,693
22	16,72	219,6	22,726
23	17,48	221,9	23,759
24	18,24	224,2	24,792
25	19,00	226,3	25,825
30	22,80	236,2	30,990
35	26,60	244,85	36,155
40	30,40	252,55	41,320
45	34,20	259,52	46,485
50	38,00	265,89	51,650

La tension de tous les liquides volatils est la même (c'est-à-dire, égale à la hauteur du baromètre) au degré d'ébullition; et comme tous les gaz sont dilatés d'une manière uniforme par le calorique, on devrait croire qu'à un pareil nombre de degrés *au-dessus* du terme de l'ébullition, leur tension augmente aussi uniformément. La même chose devrait avoir lieu également pour la diminution de leur tension *au-dessous* de ce terme, de sorte qu'elle fût la même pour tous les liquides volatils à un même nombre de degrés au-dessous du point où ils commencent à bouillir. Ainsi, par exemple, l'eau bout à + 100 degrés, l'alcool à + 78, et l'éther à + 35; donc, l'eau à + 80 degrés, l'alcool à + 58, et l'éther à + 15, devraient avoir la même tension, tous trois se trouvant alors refroidis de 20 degrés au-dessous du terme de l'ébullition. Dalton et Gay-Lussac ont cherché à confirmer cette loi par des expériences. Gay-Lussac prétend que quand on a une fois fixé le terme de l'ébullition d'un liquide quelconque à 76 centimètres de hauteur barométrique, la table de Biot est applicable à ce liquide, pourvu qu'on substitue son degré d'ébullition à celui de l'eau, et qu'ensuite on retranche ou ajoute un nombre correspondant de degrés. Mais des expériences faites depuis par Ure et Despretz sur l'alcool, l'éther et diverses huiles volatiles, paraissent ne point être favorables à cette assertion. Nous devons donc attendre encore de nouvelles lumières à ce sujet.

Un gaz non permanent, qui se répand dans l'air atmosphérique, se comporte comme lorsqu'il se répand au milieu d'un autre gaz non permanent. Voilà pourquoi, en distillant deux liquides mêlés, mais non combinés ensemble, on peut, quand on connaît le point auquel tous deux entrent en ébullition, déterminer d'avance quel est le volume relatif de chacun qui passe à l'état de gaz; et quand on sait en outre quelle est la densité de leurs gaz, on peut même calculer d'avance la quantité relative en poids que la distillation fournira de chacun : il suffit pour cela de multiplier la tension de chaque liquide au degré d'ébullition du mélange par la densité de son gaz.

L'eau perd de sa tendance à s'évaporer, c'est-à-dire, de sa force expansive ou de sa tension, lorsqu'elle tient d'autres corps en dissolution, et elle exige alors, pour entrer en ébullition, une température d'autant plus élevée, que son affinité pour les substances dissoutes est plus considérable. Elle a bien, dans cette circons-

tance, une tension égale à celle de l'eau pure, à un pareil nombre de degrés au-dessous du point d'ébullition; mais cette tension change par l'évaporation de l'eau et la quantité relative des substances dissoutes, de manière qu'elle devient de plus en plus faible, et que le degré d'ébullition s'élève d'autant plus que le liquide se concentre davantage. Lorsqu'enfin ce liquide est complètement saturé des substances qu'il tient en dissolution, la tension et le point d'ébullition demeurent invariables. Ainsi, par exemple, une dissolution saturée de sel marin bout à  $+ 109$  degrés, et une dissolution également saturée de nitre à  $+ 115 \frac{2}{3}$ . Toutefois, la vapeur aqueuse qui s'assemble au-dessus de la liqueur n'a pas, d'après les expériences de *Rudberg*, une température supérieure à  $+ 100^\circ$ . Certains corps s'unissent à l'eau avec une telle force; que sa tension devient égale à zéro; mais cet effet n'a lieu que quand l'eau entre en combinaison chimique avec les acides forts ou avec les bases énergiques.

Le gaz aqueux contenu dans l'air, ou l'humidité atmosphérique, peut varier par une infinité de circonstances. Ainsi, cette humidité varie suivant la nature du pays. Elle est plus considérable sur les bords de la mer et dans le voisinage des grands lacs, moindre sur les continents, et lorsqu'il y a eu très-peu de pluies. Ces variations dépendent principalement de la température. Lorsque celle-ci diminue dans un air contenant autant de gaz aqueux qu'il peut en contenir à ce degré de chaleur, c'est-à-dire, saturé d'humidité, une partie du gaz aqueux perd sa forme gazeuse, se précipite, et se convertit en vapeurs: la transparence de l'air se trouve troublée par là, et il devient plus ou moins opaque et nébuleux, suivant que la quantité d'eau précipitée qu'il tient en suspension est plus ou moins considérable. Ainsi, par exemple, lorsqu'en hiver, par un froid très-vif, on ouvre une porte, l'air froid du dehors se précipite dans la chambre; s'y mêle avec de l'air plus chaud, et un nuage se fait apercevoir dans l'appartement, si le soleil y a accès. Ce nuage n'est autre chose que la vapeur aqueuse qui se précipite de l'air plus chaud de la chambre, quand celui-ci vient à être rafraîchi par l'air du dehors. On observe rarement ce phénomène dans les froids ordinaires, parce que l'air extérieur s'échauffe sur-le-champ jusqu'au degré qui permet au gaz aqueux de se maintenir. La même cause fait que l'air expiré prend la forme d'un nuage en hiver, et non

point en été : car le froid de l'hiver précipite le gaz aqueux qui, dans l'expiration, s'exhale de la surface interne des poumons; tandis qu'en été ce gaz demeure à l'état gazeux, et se répand dans l'air extérieur, qui est plus chaud. Cependant, lorsque celui-ci est déjà saturé d'humidité, comme il arrive pendant ou immédiatement avant une pluie, on peut souvent apercevoir la vapeur de l'haleine, même à une température de  $+ 18$  et  $+ 20$  degrés, quoi- qu'elle soit beaucoup moins sensible qu'elle ne l'est en hiver.

Quand on place un corps très-froid dans de l'air chaud, il se couvre d'eau, qu'il précipite de l'atmosphère, en refroidissant les couches d'air qui l'entourent, et soustrayant le calorique au gaz aqueux qui s'y trouve contenu. C'est ce que nous voyons sur une bouteille remplie d'eau fraîche, et en hiver sur les vitres de nos croisées. L'air de nos appartements a ordinairement une température de  $+ 18$  à  $+ 20$  degrés, et contient en même temps beaucoup de gaz aqueux provenant de notre respiration et de notre transpiration; mais cet air est continuellement refroidi en hiver par les vitres des croisées, sur lesquelles, par conséquent, l'eau se précipite et se convertit en glace, si le froid est assez intense. Si l'air de la chambre est très-sec, les carreaux ne se recouvrent point de glace, même quand il y a une grande différence entre la température du dehors et celle du dedans: mais qu'on porte dans la chambre un vase plein d'eau chaude, par l'évaporation de laquelle l'air se sature complètement de gaz aqueux, les vitres commencent à se recouvrir de glace au bout de quelques minutes.

L'humidité de l'air varie aussi et augmente par les exhalaisons continues des animaux et des plantes. Elle varie également en raison des différents sels et d'une foule d'autres corps situés à la surface de la terre, qui, par leur affinité pour l'eau, la précipitent de l'air, où elle était disséminée sous forme de gaz, et diminuent ainsi l'humidité atmosphérique.

La propriété qu'ont les corps poreux d'absorber et de condenser des substances gazeuses dans leurs interstices, se manifeste d'une manière bien plus sensible dans le gaz aqueux interposé au milieu des molécules de l'air, que dans les gaz permanents. L'eau est condensée par eux en quantité considérable, et c'est pourquoi nous disons que ces corps absorbent l'humidité. Si on les chauffe ensuite dans une petite cornue de verre ou dans un tube de verre fermé à la lampe à l'une de ses extrémités, ils abandonnent l'eau,



qui se dépose en gouttelettes sur la partie moins chaude du tube. Il suit de là que des corps dont les pores sont trop larges pour leur permettre d'absorber une quantité notable de gaz permanents, condensent cependant les gaz non permanents, et que des corps pulvérulents qu'on laisse exposés pendant quelques heures à l'air, même sec, donnent des gouttes d'eau lorsqu'on vient à les faire chauffer dans une cornue ou un tube de verre. Retirés de l'appareil et laissés de nouveau à l'air, ils en attirent encore l'humidité, comme auparavant. La quantité d'eau condensée de cette manière varie suivant la nature des corps et l'humidité plus ou moins grande de l'atmosphère. Il se condense plus de gaz aqueux dans un air humide; et quand celui-ci redevient plus sec, il reprend de nouveau une partie du gaz qui s'était condensé d'abord. C'est pour cette raison qu'il est très-difficile de peser des corps pulvérulents dans des opérations délicates de chimie, parce que, même quand on a eu soin de les priver d'eau en les faisant rougir, ils condensent, pendant la pesée, assez d'humidité contenue dans l'air pour que cette quantité puisse influer sur le résultat de l'expérience. Aussi me suis-je convaincu qu'il ne faut jamais peser de poudres dans un air humide, lorsqu'on veut entreprendre des recherches où l'exactitude est nécessaire.

L'art d'évaluer la quantité d'eau contenue dans l'air porte le nom d'*hygrométrie*, et les instruments dont on se sert à cet effet sont appelés *hygromètres* ou *hygroscopes*. D'après ce que j'ai dit précédemment, l'humidité atmosphérique est proportionnelle à la température; de manière qu'avec la même quantité de gaz aqueux qui lui imprime le maximum d'humidité à + 5 degrés, par exemple, l'air peut être parfaitement sec à + 20 degrés. L'hygromètre sert à nous indiquer à quel degré de chaleur l'air aurait acquis son maximum d'humidité avec la quantité de gaz aqueux qu'il contient; ou, pour s'exprimer d'une manière plus précise, à quelle tension de température correspond la quantité de gaz aqueux; par conséquent, de combien l'air peut se refroidir sans déposer rien de son eau, ou combien de gaz aqueux il peut absorber encore indépendamment de celui qu'il contient déjà.

Maintenant, pour trouver à quel degré de température correspond la quantité d'eau contenue dans l'atmosphère, on remplit d'eau un cylindre allongé de verre; s'il se dépose de l'humidité à

la surface du verre, on le vide, on l'essuie bien à l'extérieur, et on y verse de nouvelle eau; s'il se dépose encore de l'humidité à sa surface, on le vide une seconde fois, puis on l'essuie en dehors, et l'on recommence ainsi jusqu'à ce qu'il cesse de s'humecter à la surface, après avoir été rempli d'eau. Alors on examine la température de l'eau, qui fait connaître à quel degré de chaleur l'air serait saturé par la quantité d'eau qu'il contient; cherchant ensuite ce degré de chaleur sur la table, on trouve la tension du gaz aqueux exprimée par la hauteur de la colonne de mercure qu'il serait en état de porter.

Une autre méthode plus précise et plus facile de déterminer la quantité d'eau que l'air contient, consiste à prendre une boule de thermomètre en acier ou en argent, à la faire bien polir en dehors, et à y adapter parfaitement un tube de thermomètre de longueur convenable. On emplit l'instrument, d'après le procédé ordinaire, de mercure, ou, si la boule est en argent, d'alcool coloré. Veut-on savoir quelle quantité d'eau l'air contient, on prend de l'eau froide, ou, si l'on ne peut s'en procurer d'assez froide, on fait un mélange de sel ammoniac et d'eau ou de neige; on entoure ensuite la boule du thermomètre d'un étui en taffetas ciré imperméable à l'eau, et on la plonge dans l'eau froide. A chaque fois que le thermomètre baisse d'un ou deux degrés, on le retire de son étui, pour voir si la boule se couvre d'humidité: on finit par arriver de cette manière à un point où la boule, quand on la retire, se couvre d'une vapeur qui ne tarde pas à disparaître. On s'assure du degré auquel ce phénomène arrive, et, au moyen de la table, il sert à faire connaître la tension de l'eau atmosphérique. Plus la différence entre la température extérieure et le degré de chaleur auquel on arrive ainsi est grande, plus aussi l'air est sec, et *vice versa*. Si, par exemple, la température de l'air est de  $+20$  degrés, et que l'hygromètre se couvre seulement d'humidité lorsqu'il est refroidi jusqu'à  $+8$  degrés, il s'ensuit que l'air pourrait être refroidi de  $+12$  degrés avant de déposer aucune parcelle d'eau, et que toute son évaporation devrait s'y faire avec une force égale à la différence qui existe entre la tension de l'eau à  $+8$  degrés, et la tension qu'elle a à  $+20$  degrés.

*Daniell* a imaginé un hygromètre fort commode, qui consiste en un cryophore dans lequel on met de l'éther au lieu d'eau, et dans l'une des deux branches duquel se trouve un petit thermo-

mètre. La boule de ce dernier est oblongue, et enfoncée jusqu'à moitié au-dessous de la surface de l'éther. Si l'on refroidit la boule vide du cryophore avec de la glace, ou, dans l'été, en l'entourant d'une mousseline qu'on imbibe d'éther, il résulte de là que l'éther s'évapore dans l'autre boule, qui se refroidit, et commence à se couvrir extérieurement de vapeur aqueuse. Le thermomètre intérieur indique alors la température de la boule.

Il existe encore, pour déterminer l'humidité atmosphérique, divers autres instruments, dont la construction repose sur des principes tout différents, et qui donnent des résultats beaucoup moins exacts. On les désigne sous le nom général d'*hygroscopes*, parce qu'ils n'indiquent le degré de sécheresse de l'air que d'une manière approximative. Tels sont l'hygromètre à cheveu de *Saussure*, l'hygromètre à baleine de *Deluc*, et ceux qu'on fait, soit avec une corde à boyau, soit avec une planchette de sapin. Tous sont fondés sur ce que les corps qu'on emploie pour les fabriquer attirent, suivant le degré d'humidité de l'atmosphère, une quantité d'eau plus ou moins considérable, qui les oblige à se dilater ou à se resserrer.

L'hygromètre de *Saussure* se distingue des autres par sa commodité et par l'exactitude des résultats qu'il fournit. Cependant, il ne fait pas connaître, comme la méthode précédente, la quantité totale du gaz aqueux contenue dans l'air; mais il indique seulement la sécheresse relative de ce dernier, c'est-à-dire, de combien l'air est éloigné de son maximum d'humidité à la température sous laquelle se fait l'observation.

*Gay-Lussac* est pourtant parvenu à construire une table dans laquelle les degrés de l'hygromètre à cheveu sont exprimés en tensions correspondantes du gaz aqueux. Mais, pour ne pas m'arrêter trop longtemps sur ce sujet, je dois renvoyer le lecteur à l'article *Hygromètre*, dans le dernier volume.

Le *thermohygromètre* de *Leslie* se compose de deux thermomètres à marche uniforme; la boule de l'un est entourée d'un morceau de toile imbibée d'eau. Tous deux marquent la même température dans l'air humide; dans l'air sec, au contraire, celui qui est enveloppé descend d'autant plus que la sécheresse est plus grande, et la boule plus refroidie par l'évaporation. *August* a reproduit l'usage de cette méthode, et a fait voir qu'elle procure des résultats aussi certains que l'hygromètre de *Daniell*; seule-

ment, la différence de température entre la boule humide et la boule sèche n'est que la moitié de celle qu'indique l'instrument de *Daniell*, ce qu'il faut rectifier ensuite par le calcul. *Leslie* a encore imaginé, pour mesurer la quantité d'eau contenue dans l'air, un autre instrument qui consiste en une boule de grès poreux, à laquelle se trouve adapté un tube de verre gradué. On emplit cette boule d'eau distillée, par le tube, et on bouche ensuite celui-ci, afin que la hauteur de la colonne de liquide ne pèse pas sur les parois de la boule. Le grès poreux laisse alors suinter l'eau, de manière que la boule se maintient toujours humide à l'extérieur. Plus l'air est sec, plus il s'évapore d'eau à la surface de la boule, et plus le liquide baisse rapidement dans le tube. Si l'air était dans un repos parfait autour de la boule, la rapidité de l'abaissement du liquide dans le tube serait en raison directe de la sécheresse de l'atmosphère, et l'instrument deviendrait un hygromètre; mais comme le mouvement de l'air favorise l'évaporation, cet instrument ne peut servir qu'à mesurer la force de cette dernière. C'est pourquoi *Leslie* lui a donné le nom d'*atmomètre*.

La théorie de l'évaporation, si intéressante sous le rapport tant chimique que physique, est un résultat des recherches faites dans ces derniers temps. *Leroy*, qui soutenait l'opinion que l'eau est dissoute dans l'air à la manière d'un corps solide dissous dans l'eau, contribua beaucoup, par ses expériences, à répandre du jour sur ce point de doctrine. Il se servit le premier d'un mélange d'eau et de glace, qu'il remuait avec un thermomètre, afin de déterminer la température à laquelle la paroi externe du verre commence à se couvrir d'humidité. *Deluc*, qui rejetait les vues de *Leroy*, croyait que l'eau contenue dans l'air s'y trouve réduite en ses éléments d'une manière qui nous est inconnue, et qu'elle se reforme quand le ciel s'obscurcit et qu'il commence à pleuvoir. *Dalton* prouva, par des expériences faites dans le vide barométrique, que la tension du gaz aqueux ne dépend pas de la présence de l'air, mais seulement de la température; il détermina la tension de l'eau à diverses températures (détermination d'après laquelle a été construite la table de *Biot* citée plus haut), et reconnut la plupart des lois qui président à l'évaporation des corps volatils. Ayant trouvé, par des expériences, que la vapeur de l'éther a une tension égale à celle de l'eau, il conclut de là que tous les gaz non permanents doivent avoir la même tension relative. Mais nous

avons vu que cette assertion paraît ne point être exacte. *Gay-Lussac*, après avoir confirmé les données de *Dalton*, a réduit en corps de système tout ce qu'on savait sur l'évaporation des corps volatils et sur leur tension à des températures inégales.

*État de l'eau dans la nature.*

1<sup>o</sup> *Eau à l'état liquide dans l'atmosphère.* La quantité d'eau contenue dans l'atmosphère éprouve à chaque instant des variations qui dépendent, soit du mouvement continuel que la répartition inégale de la chaleur imprime à l'air, soit de ce que l'air chargé d'une plus grande quantité d'eau a une densité moins considérable, soit enfin de ce que la température n'est pas la même sur les divers points de la surface du globe, non plus que dans les différentes couches de l'atmosphère.

Si le soleil cessait de luire, la partie liquide du globe tomberait dans un repos absolu, et l'air contiendrait une quantité invariable de gaz aqueux, qui correspondrait à la tension de l'eau sous la température d'alors, en supposant toutefois qu'il ne régnât pas un froid assez intense pour réduire cette tension à zéro. Mais les rayons solaires, en tombant sur la terre, sont décomposés par la masse solide, et laissent échapper ainsi leur calorique. Il suit de là que la couche inférieure de l'atmosphère, étant très-dilatée, se trouve obligée de s'élever pour faire place à de l'air plus froid, qui s'y précipite partout, et produit un mouvement dans l'atmosphère. En même temps, les rayons du soleil n'échauffent pas au même degré les diverses parties de la surface de la terre : la terre ferme est plus échauffée que l'eau, qui réfléchit la majeure partie des rayons solaires; et de là résulte un *second* mouvement de l'air, plus fort que le précédent. Enfin, la portion équatoriale de la terre est fortement échauffée, tandis qu'un froid rigoureux règne autour de ses pôles; et de là provient un *troisième* mouvement dans l'atmosphère, *le plus considérable* de tous; car l'air chaud doit continuellement s'élever au-dessus des contrées chaudes, et céder peu à peu sa place à celui des régions plus froides, tandis que la colonne qu'il forme ainsi en montant se renverse à droite et à gauche, pour aller gagner les points d'où afflue l'air froid; il résulte donc en grand, dans l'atmosphère, une circulation semblable à celle que j'ai décrite en parlant de l'échauffement des liquides et de la pro-

pagation de la chaleur dans leur intérieur. L'échauffement inégal des divers points de la surface du globe, et autres causes semblables, doivent faire naître des milliers de mouvements giratoires plus petits dans cette grande circulation, et l'atmosphère doit se trouver ainsi dans une agitation continuelle (1).

Cependant, tous ces changements sont fort souvent si peu considérables, que nous ne les apercevons pas, et qu'il n'en résulte ni ouragans ni vents. Ces derniers phénomènes proviennent bien aussi des changements généraux et lents qui nous occupent actuellement, mais ils se rattachent en même temps à des variations barométriques dont les causes principales sont encore un mystère pour nous. Du reste, ils n'interrompent point la marche des mouvements de l'atmosphère produits par l'échauffement inégal de la terre, quoiqu'ils la modifient et l'altèrent suivant les localités.

Par conséquent, l'air ne reste jamais assez longtemps en repos à la surface de la terre et des mers pour pouvoir atteindre son maximum d'humidité. Au contraire, lorsqu'il est devenu humide jusqu'à un certain degré, les mouvements plus ou moins rapides de l'atmosphère l'entraînent, soit dans des régions très-élevées, soit vers des contrées de la terre où il se refroidit, et dépose, en proportion du refroidissement qu'il y éprouve, une quantité d'eau qui forme des nuages, de la pluie, du brouillard, etc. Lorsque l'air, ainsi dépouillé de son humidité par le refroidissement, vient à repasser dans des pays plus chauds ou dans des régions plus basses de l'atmosphère, il se trouve fort sec proportionnellement à la température de ces nouvelles localités, et peut reprendre du gaz aqueux. Ces changements continuels font que la quantité de ce gaz qu'il contient ne peut jamais être aussi uniforme que l'est celle des gaz permanents qui s'y trouvent mêlés. Ce sont donc eux qui entretiennent les sources, les fleuves, les lacs, et en même temps toute la nature vivante.

*Nuages et pluie.* Pour bien concevoir la formation des nuages et l'origine de la pluie, il faut se figurer ces deux phénomènes se passant au-dessus d'une grande contrée uniformément échauffée,

(1) On en voit des exemples lorsqu'une étendue plus ou moins considérable de pays est convertie de nuages, au-dessous desquels l'air se refroidit. Lorsqu'en été, par un jour chaud et serein, un petit nuage passe devant le soleil et le cache, on remarque toujours un courant d'air plus ou moins fort qui suit l'ombre, parce que là l'air se refroidit et se condense.

et au milieu d'un repos parfait dans les couches supérieures et inférieures de l'atmosphère. L'eau des lacs, des fleuves et du sol humide s'évapore avec la tension proportionnée à sa température; mais l'air qui reçoit le gaz aqueux ainsi formé devient plus léger, tant à cause de son mélange avec le gaz, qu'en raison de son échauffement par la lumière solaire. Il doit, par conséquent, s'élever, et faire place à de l'air moins humide. De cette manière, il monte peu à peu, jusqu'à ce qu'il parvienne à des couches de l'atmosphère où il éprouve un refroidissement tel, que l'eau dont il est chargé ne peut plus demeurer à l'état gazeux, et se précipite sous la forme de vapeur. Plus l'air est chaud et moins il est saturé d'eau, plus aussi est considérable la hauteur à laquelle arrive ce précipité, qui ne devient visible et ne produit un nuage que parce que la masse des vapeurs se trouve éclairée par le soleil, ou placée devant cet astre de manière à le cacher. Plus les vapeurs qui s'amoncèlent sont épaisses, moins elles ont de transparence, et, par conséquent aussi, plus leur couleur nous paraît foncée.

Les nuages augmentent peu à peu, et flottent quelque temps dans les hautes régions de l'air, parce que les petites vésicules de la vapeur aqueuse ont une densité à peu près égale à celle de l'air : mais c'est encore une énigme pour les physiiciens, que de savoir comment ils se maintiennent des jours entiers dans l'air; ce qui n'a aucune connexion avec l'échauffement de la couche inférieure de l'atmosphère, ou du côté externe des nuages eux-mêmes, comme l'ont pensé quelques naturalistes, puisqu'ils conservent également leur place pendant la nuit. Lorsqu'enfin les nuages ont atteint une certaine densité, ils commencent à descendre peu à peu; et une fois que les vapeurs sont arrivées dans une couche d'air plus chaude, elles se redissolvent par degrés, jusqu'à ce que l'air ait atteint son maximum d'humidité. C'est ainsi que des nuages entiers peuvent s'abaisser sans qu'il tombe encore une seule goutte de pluie. Mais l'air qui se trouve entre la face inférieure des nues et la terre se rapproche de son maximum d'humidité, parce que les nuages cachent le soleil, ce qui refroidit l'atmosphère et diminue la force expansive de l'eau. Dès qu'il a atteint ce maximum, la pluie commence à tomber. En observant l'hygromètre, on voit l'humidité atmosphérique augmenter peu à peu jusqu'à ce qu'elle arrive au maximum; un peu avant ou après ce moment, les premières gouttes d'eau commencent à se faire sentir.

Les gouttes d'eau sont produites par les vésicules qui, lorsqu'elles cessent d'être dissoutes dans leur chute par l'air devenu trop humide, se rapprochent de plus en plus les unes des autres, et forment de petites boules d'eau. Une fois que cette formation de gouttes a commencé, elle se propage dans toute l'étendue du nuage; mais nous ignorons quelle en est la cause. Les gouttes augmentent de volume en tombant, soit parce qu'elles se réunissent à d'autres vésicules et gouttelettes, soit parce qu'elles tombent ordinairement d'une région de l'atmosphère plus froide dans une autre qui l'est moins, et qu'à l'instar de tous les corps froids plongés au milieu d'un air humide et chaud, elles font, dans leur chute, précipiter de l'eau à leur surface. Voilà pourquoi, en été, les gouttes d'eau sont plus larges au commencement d'une pluie, et vont ensuite en diminuant peu à peu. En hiver, au contraire, et dans les saisons froides, où la différence entre la température des régions supérieures et celle des régions inférieures de l'atmosphère est moins grande, cette différence n'est pas aussi sensible; elle l'est également moins lorsque, comme il arrive quelquefois, les vapeurs aqueuses, précipitées dans les couches supérieures de l'air, conservent encore une partie de la température de la région d'où elles proviennent, et sont par conséquent plus chaudes que l'air inférieur. Il survient aussi des changements nombreux et variés dans les orages et les pluies battantes.

Quand le nuage tout entier s'est précipité peu à peu de cette manière, le ciel s'éclaircit, le soleil reparait, et l'air, que la pluie avait rafraîchi, se réchauffe. L'hygromètre indique alors un accroissement rapide de sécheresse, parce que l'eau, dont l'air était saturé avant la pluie, a été précipitée par les gouttes froides; et plus la pluie est froide, plus l'air est sec ensuite, par des raisons faciles à saisir.

Telles sont les lois fondamentales de la pluie en général. C'est à peu près ce qu'on voit quand il pleut à la suite d'un brouillard du matin qui s'est élevé. Mais il est extrêmement rare que ce phénomène arrive par un temps parfaitement calme, et d'une manière aussi simple que je viens de le décrire. Les mouvements continuels de l'atmosphère et les électricités y apportent des variations dont les unes sont faciles à concevoir, mais dont les autres sont inexplicables dans l'état actuel de nos connaissances.



Il est rare que la pluie tombe précisément dans l'endroit d'où l'eau s'était élevée auparavant par évaporation. En général, cette eau est entraînée par l'air à une plus ou moins grande distance, avant de se condenser par le refroidissement et de se précipiter. La plupart de celle qui s'élève dans l'atmosphère provient de la surface des mers et des lacs, où elle retombe aussi en partie : cependant, il y en a beaucoup qui va tomber sur terre.

L'inclinaison de la terre sur son orbe fait que chaque pays a deux saisons, l'une chaude, *l'été*, et l'autre froide, *l'hiver*; le printemps et l'automne ne sont que les transitions d'une de ces saisons à l'autre. Pendant l'été, les lacs et l'humidité de la terre s'évaporent, et l'eau évaporée, obéissant au grand mouvement circulatoire général dont j'ai parlé plus haut, suit le courant ascendant d'air chaud dans les pays froids, dont l'air plus froid et plus sec remplace l'air plus chaud et plus humide. Cet air plus chaud, qui est mêlé de gaz aqueux, s'y refroidit peu à peu; il y produit des nuages et de la pluie, sous le rapport desquels il présente cela de particulier, qu'après en avoir déposé une certaine quantité à une température donnée, il peut encore en déposer d'autres dans un climat plus froid. Voilà pourquoi les mois d'été sont en général plus secs, tandis que ceux d'automne, de printemps et d'hiver, sont plus humides, et plus riches en pluie et en neige. Ceci s'applique à la terre tout entière, même sous l'équateur, où l'hiver n'est que de quelques degrés moins chaud que l'été, mais où ce léger refroidissement suffit néanmoins pour condenser l'eau qui s'évapore de la surface de la terre. De là vient aussi que l'eau diminue en été dans nos lacs et nos rivières, au lieu que dans les trois autres saisons elle y augmente peu à peu.

Cependant, il pleut également en été. Ce phénomène tient d'un côté à ce que l'air chaud absorbe souvent plus d'eau à la surface de la terre, qu'il n'en peut conserver sous forme de gaz lorsqu'il est arrivé dans les hautes régions de l'atmosphère, et que cette eau est obligée de se condenser et de se précipiter; d'un autre côté, ce phénomène tient à ce que les vents irréguliers qui soufflent hors des tropiques chassent souvent tout à coup l'air chaud d'un pays dans un autre pays plus froid, où l'eau qu'il contient se condense et produit de la pluie. L'été a généralement plus de jours sereins; il est rare, au contraire, d'en voir dans l'hiver, où le temps est presque toujours nébuleux.

La pluie a divers degrés de violence, d'après laquelle on la désigne sous des noms différents, tels que *pluie fine*, *pluie battante*, etc. Ces différences proviennent de la hauteur des nuages, lorsqu'elles ne dépendent pas de l'électricité. Dans une pluie fine, les nuages se trouvent souvent à la surface même de la terre; dans une pluie battante, ils sont beaucoup plus élevés. Plus les nuages sont hauts, plus les gouttes qui tombent ont de grosseur, et plus leur chute est rapide. Voilà pourquoi les pluies battantes sont plus communes dans les pays chauds que dans les contrées du nord, parce que les couches chaudes de l'atmosphère y étant plus basses, le gaz aqueux est forcé de s'élever à une plus grande hauteur avant de se condenser en nuages. De là vient aussi qu'entre les tropiques les gouttes de pluie ont souvent trois lignes de diamètre, et qu'on en a même vu parfois, sous l'équateur, dont le diamètre s'élevait à un pouce entier.

Nous appelons *pluie d'orage* celle qui est accompagnée de phénomènes électriques. Les nuages orageux marchent souvent avec une rapidité extrême, en sens contraire du vent régnant, et sont fréquemment précédés par des ouragans dont la fureur ne s'exerce que sur des bandes de terrain fort étroites. Nous ne savons rien, ni de leur origine, ni de leur connexion avec l'électricité, et nous ignorons si celle-ci est la cause ou l'effet de la formation souvent très-rapide des nuages orageux. Quelques physiiciens ont émis l'opinion absurde que le bruit du tonnerre est produit, dans les hautes régions de l'atmosphère, par la déflagration d'un mélange de gaz hydrogène et d'air, au moyen de l'étincelle électrique, et que la pluie qui tombe en est le résultat. Mais on peut opposer les preuves les plus positives à cette assertion, qui repose uniquement sur l'analogie du bruit, et sur ce que les nuages orageux donnent de la pluie.

Une pluie est ordinairement annoncée par l'abaissement du baromètre. Cet effet dépend, suivant toutes les probabilités, de ce qu'à mesure que l'humidité de l'air augmente, il devient plus léger, et l'atmosphère, par conséquent, plus haute qu'elle ne l'est par un temps sec; d'où il résulte que la partie supérieure de la colonne d'air humide s'épanche sur les côtés, et ne peut par conséquent point faire équilibre à une colonne de mercure aussi élevée qu'auparavant. On a cru aussi (mais cette opinion est peut-être moins exacte) que la pluie tient à la raréfaction de l'air, indiquée

par l'abaissement du baromètre, à peu près de même que l'air renfermé dans une cloche humide, sur la machine pneumatique, devient trouble et se remplit de vapeurs aqueuses quand on le raréfie par quelques coups de piston, parce que l'air qui se dilate dans la cloche absorbe le calorique du gaz aqueux, diminue la tension de ce gaz, et le force à se précipiter en partie. Cependant, ce gaz reprend en peu d'instants sa forme gazeuse et sa transparence, lorsqu'on laisse rentrer de l'air.

*Neige.* Quand il se forme des nuages à une température au-dessous de zéro, les vapeurs aqueuses se convertissent en une infinité de petits cristaux aciculaires, dont il y en a toujours plusieurs qui se réunissent sous des angles de 60 et 120 degrés, comme les aiguilles de l'eau en congélation, et qui produisent ainsi des formes cristallines diversifiées, d'un aspect fort agréable, dont la configuration est partout semblable dans une même chute de neige. Ces cristaux s'accroissent dans leur chute, comme les gouttes de pluie, et forment souvent de gros flocons en s'accumulant. En général, tout ce que j'ai dit de la pluie s'applique aussi à la neige, et la différence ne tient qu'à la température.

Il ne tombe pas de neige lorsque le temps est calme et très-froid, parce qu'il ne peut plus se précipiter de gaz aqueux. Pour qu'il neige, il faut que de l'air moins froid et plus humide arrive dans la contrée; il s'y refroidit alors, et dépose son eau, qui se transforme en neige. Voilà pourquoi le temps se radoucit ordinairement avant qu'il tombe de la neige. On a coutume d'attribuer ce phénomène à la mise en liberté du calorique du gaz pendant la cristallisation de l'eau; mais si telle en était la cause, le calorique augmenterait de nouveau la force expansive de l'eau, et par conséquent il ne pourrait dans aucun cas se former plus de neige que le refroidissement ne le permettrait. Lorsqu'il nous arrive d'avoir de la neige par un vent impétueux du nord et un froid vif, elle s'est ordinairement formée dans l'air venant des pays chauds, qui traverse en sens opposé les hautes régions de l'atmosphère.

Quand le vent du nord souffle sans neige, le temps est communément serein, et la neige s'évapore, ainsi que la glace. En effet, cet air s'est fortement refroidi dans les contrées septentrionales, où il a déposé son eau. Lorsqu'ensuite il se réchauffe peu à peu, en avançant vers le sud, la faculté qu'il a de contenir du gaz aqueux augmente aussi par degrés, et ce gaz est fourni, en raison

de la température, par la neige et la glace au-dessus desquelles l'air passe.

La *grêle* est également produite par le froid, mais dans des circonstances tout à fait différentes. On ne la voit qu'en été ou dans les pays chauds. Il est d'observation générale qu'elle ne se forme que quand le soleil est sur l'horizon, et l'air non assez refroidi pour opérer la congélation des vapeurs aqueuses elles-mêmes, mais que cependant il survient subitement, dans les hautes régions de l'atmosphère, un froid assez intense pour convertir en glace les gouttes d'eau déjà formées. Aussi la grêle consiste-t-elle en grains arrondis, et non en cristaux réguliers, comme la neige. Ordinairement ces grains sont si froids, que l'eau qui s'applique à leur surface pendant leur chute se prend sur-le-champ en une croûte glacée, au centre de laquelle le grain primitif de grêle est renfermé, sous la forme d'un noyau blanc et transparent. Dans les pays chauds, où les nuages sont souvent fort élevés, et où l'air contient plus d'humidité, la grêle acquiert fréquemment une grosseur bien plus considérable que dans le nord, et on en a vu tomber des morceaux pesant plusieurs livres. Les grêlons ne se forment pas tout d'un coup dans l'atmosphère; ils n'acquièrent cette grosseur insolite que dans leur chute, soit par l'effet de l'eau qui se précipite à leur surface en raison de l'abaissement de leur température, soit par suite de l'agglomération successive de plusieurs grains; car la rapidité croissant en proportion plus grande dans les gros grains que dans les petits, ceux-ci sont dépassés par les autres dans leur chute, et doivent se réunir à eux.

La cause qui produit si rapidement du froid dans l'atmosphère d'été nous est inconnue. La grêle est accompagnée, sinon toujours de tonnerre, au moins constamment de signes bien manifestes d'électricité; mais nous ne pouvons pas dire quel rapport existe entre l'électricité et cette production rapide de froid.

Le *brouillard* provient des mêmes causes que les nuages. Ce n'est, à proprement parler, qu'un nuage qui se forme près de terre. On voit naître du brouillard quand la température de l'air tombe rapidement de quelques degrés au-dessous de celle du sol: l'eau continue alors à s'évaporer de la surface de la terre et des eaux avec une tension correspondante à la chaleur du sol; mais à peine le gaz aqueux est-il produit, qu'il se refroidit et se précipite dans l'air; après quoi le mouvement de l'air plus chaud qui avoisine la

terre le fait monter peu à peu. Le brouillard commence de cette manière sur les eaux et les prairies marécageuses, quelques heures après le coucher du soleil, ou une heure avant son lever, et continue jusqu'à ce que sa propre pesanteur le détermine à tomber en pluie fine, ou qu'au lever du soleil l'air échauffé le dissolve. Souvent, dans ce dernier cas, on le voit commencer à disparaître près de terre, puis diminuer aussi peu à peu dans les régions supérieures, à mesure que les couches d'air qui occupent ces régions s'y échauffent successivement. Comme la surface des eaux fournit une évaporation plus abondante que celle de la terre, c'est sur les mers, puis sur leurs rivages, que les brouillards sont le plus communs et le plus épais. Ils offrent moins d'étendue sur terre. On les observe aussi bien en hiver qu'en été, et il arrive souvent, dans les journées froides d'hiver, qu'on voit une fumée s'élever des sources et des courants non gelés. Lorsque le brouillard tombe par un froid vif, il se dépose sur les arbres et les maisons sous la forme de cristaux lanugineux, et produit ce qu'on appelle le *givre*.

*Rosée.* La différence qui existe entre le jour et la nuit, sous le rapport de la température, en produit une dans la quantité d'eau que l'air contient; mais, au lieu de se précipiter dans l'air sous la forme d'une vapeur, le gaz aqueux se dépose sur la terre, et l'air conserve sa transparence. De là résulte la *rosée*. Il est difficile de dire quelles sont toutes les circonstances qui concourent à la production de la rosée; mais sa principale cause est le refroidissement, et si la rosée se précipite sur le sol au lieu de se précipiter dans l'air, c'est parce que les corps solides ont de l'attraction pour l'eau, et que la précipitation commence dans la couche d'air la plus rapprochée de terre, cette couche étant la plus chaude et le plus abondamment chargée d'eau. Le gaz aqueux des couches supérieures se répand ensuite peu à peu dans les couches inférieures, parce que l'air y est moins chargé de ce gaz; et de là vient que le précipité continue à s'effectuer en bas. Au reste, ce qui prouve que les corps solides exercent de l'attraction sur l'eau, c'est que la rosée ne se dépose pas uniformément à la surface de tous les corps. Les corps non conducteurs du calorique sont ceux qu'elle humecte le plus; il y en a moins sur ceux qui sont conducteurs, et les métaux en sont rarement mouillés, à moins que la rosée n'ait été d'une abondance extraordinaire.

*Bonsdorff* a fait l'observation remarquable que, quand deux métaux en contact sont exposés à la rosée, celle-ci se dépose sur le métal auquel le contact a communiqué de l'électricité négative, tandis que l'autre métal, chargé d'électricité positive, reste sec. Ainsi, lorsqu'on approche l'une de l'autre deux plaques de zinc et de cuivre bien décapées, de manière qu'elles ne se touchent que par un bord, la rosée ne tombe que sur le cuivre. Si, au contraire, on met en contact de la même manière deux plaques de cuivre et d'argent, la rosée ne tombe pas sur le cuivre, qui, dans ce cas, devient électropositif, mais sur l'argent; ce qui prouve bien que ce n'est pas le métal, mais son état électrique, qui détermine la rosée à s'y déposer.

On a présenté comme une circonstance rendant l'explication de ce phénomène difficile, l'observation que, quand il tombe de la rosée, la terre est toujours d'un ou plusieurs degrés plus chaude que l'air. Il en est bien réellement ainsi pour une profondeur d'un à deux pouces sous terre; mais la croûte du globe et les plantes qui s'en élèvent se refroidissent par rayonnement du calorique, et en conséquence avec beaucoup plus de rapidité que l'air. *Wells* a prouvé, par une série d'expériences fort intéressantes, que la précipitation de la rosée est un pur effet de refroidissement occasionné par le rayonnement du calorique. Ainsi, par exemple, il plaça, le soir, une quantité déterminée de laine à l'air libre, et tout auprès une autre quantité pareille et occupant la même surface, mais couverte d'une table. La laine non couverte avait beaucoup plus augmenté de poids que celle qui était placée sous la table, parce qu'il s'était opéré entre cette dernière et la table un rayonnement mutuel de calorique, en vertu duquel elle avait éprouvé un refroidissement moins considérable que la laine exposée en plein air, dont les rayons calorifiques s'étaient dissipés sans que rien en compensât la perte. C'est ce qui explique pourquoi la rosée tombe très-souvent en grande quantité dans les soirées sereines, pourquoi aussi elle est plus rare et moins abondante dans les temps couverts, les rayons calorifiques de la terre étant remplacés, dans ce dernier cas, par ceux des couches de nuages situés au-dessus d'elle. Les métaux et les corps conducteurs de la chaleur ne se couvrent point de rosée, tant que l'air, ou ce qui est placé sous eux, leur restitue le calorique qu'ils perdent par rayonnement.

Lorsque l'air contient assez peu d'eau dans la journée pour

qu'elle puisse s'y maintenir, par sa tension, à la température de la nuit, il ne tombe pas de rosée. On peut s'en convaincre en mesurant la tension de l'eau quelques heures avant et une heure après le coucher du soleil. S'il se trouve, par exemple, que la quantité d'eau contenue dans l'air pendant la journée corresponde à la tension de  $+16$  degrés, et que la température descende, après le coucher du soleil, à  $+15$ ,  $+12$ ,  $+10$  degrés, etc., il doit tomber de la rosée, et s'en former jusqu'à ce que la température de l'air soit descendue au plus bas degré qu'elle puisse atteindre, c'est-à-dire, jusqu'au lever du soleil. Dans cette expérience, l'hygroscope indique le maximum d'humidité atmosphérique près de terre, mais il commence à revenir au sec lorsque la rosée disparaît vers le matin, et que la force expansive de l'eau est accrue par la chaleur du jour. On prétend qu'une grande partie de la rosée provient des émanations des plantes, qui ne peuvent point être prises par l'air ; mais cela est peu croyable, car les émanations des végétaux devraient alors être exhalées sous forme liquide, et la rosée se manifesterait, même en plein midi, toutes les fois que l'air aurait le maximum d'humidité. On a trouvé de la rosée sur des plantes placées sous des cloches de verre, qu'on avait laissées la nuit à l'air. Cette rosée se forme de la même manière qu'à l'air libre, et elle peut être tout aussi abondante, parce que l'air, plus chaud sous la cloche, contient plus d'humidité. Ce qui prouve clairement qu'elle ne provient pas des émanations des plantes, c'est qu'il faut toujours que l'air ait acquis son maximum d'humidité sous la cloche, parce qu'il ne peut guère s'y renouveler, et que, dans ce cas, les émanations des plantes les couvriraient d'une rosée continuelle. Dans nos climats, on n'observe la rosée que sur terre; mais, sous les tropiques, elle tombe également sur mer.

Il tombe une autre sorte de rosée en hiver, lorsqu'à un vent froid en succède un autre qui l'est moins. Ce dernier contient de l'eau, laquelle se précipite sur les murs, les maisons, les arbres, etc., qui conservent encore la température des jours précédents. Ces objets sont donc humides jusqu'à ce qu'ils aient repris la température de l'air, ou qu'il survienne un vent plus sec. Par un temps froid, cette sorte de rosée se prend en givre. Lorsqu'après un hiver rigoureux le printemps s'annonce de suite par des jours chauds, on voit souvent les murailles, les maisons en pierre et les églises se couvrir de givre à l'extérieur. Ce phénomène tient à ce que les

murs s'échauffent moins vite que l'air, et conservent encore assez de froid pour que l'eau puisse se précipiter et se congeler à leur surface.

*Eau de pluie. Eau de neige.* Cette eau est parfois très-pure; mais il faut pour cela qu'on l'ait recueillie dans de larges vases, en rase campagne, et quelque temps après qu'il a commencé à pleuvoir. L'eau de pluie se charge de toutes les substances contenues dans l'air, et solubles dans l'eau, telles que le gaz acide carbonique, le carbonate ammonique, le sel marin, l'acide nitrique et les nitrates, que l'on prétend avoir trouvés quelquefois dans l'eau de pluie, quelques matières organiques, etc. Mais l'eau de pluie ne contient de tous ces corps que des quantités extrêmement petites et souvent inappréciables. La présence de sels qui, tels que le sel marin, ne sont ni volatils à la température ordinaire de l'air, ni susceptibles d'être enlevés sous forme de poussière par les ouragans, tient ordinairement à ce que, pendant des tempêtes violentes, les vagues de la mer et des lacs salés se réduisent, à leurs sommets, en écume, et font ainsi jaillir au loin une quantité de gouttelettes fines que le vent enlève et qu'il fait sécher. Les substances solides, dissoutes dans l'eau, restent alors dans un si grand état de division, qu'elles restent suspendues dans l'air jusqu'au moment d'une pluie, où elles sont redissoutes et ramenées à la surface de la terre par les gouttes d'eau qui tombent. C'est en partie de cette manière que le sel marin pénètre dans les plantes, et passe de ces dernières dans les liquides des herbivores; car les plantes et les herbivores renferment du sel marin comme partie constituante indispensable, quoique en faible quantité. Le carbonate ammonique, dont *Liebig* a le premier reconnu la présence dans l'air, est un produit de la putréfaction des substances nitrogénées. L'acide nitrique, au contraire, se forme en très-petite portion, il est vrai, pendant les combustions, et doit donc se trouver constamment dans l'atmosphère. Cependant, d'après les expériences de *Liebig*, cet acide ne se rencontre que dans l'eau de pluie d'orage, et ne se trouve jamais dans l'eau de pluie ordinaire. L'eau de neige recueillie au moment du dégel a une saveur particulière, et l'on croyait qu'elle contenait une plus grande quantité d'oxygène; mais cette eau ne renferme jamais d'autre air que celui qu'elle a pu enlever à l'atmosphère pendant la fonte de la neige. On a prétendu que l'eau condensée dans les pores de la neige contenait



moins d'oxygène qu'il ne s'en trouve généralement dans l'air ; mais cette assertion tient à une erreur d'observation. En effet, lorsqu'on remplit un vase entièrement de neige, qu'on le bouche ensuite, et qu'on y laisse fondre la neige, l'eau se charge, pendant la fonte, d'air atmosphérique; mais elle absorbe le gaz oxygène en plus grande proportion que le gaz nitrogène; l'air dissous par l'eau contient donc, relativement au nitrogène, une plus grande quantité d'oxygène que celle contenue dans l'atmosphère. De là vient que l'air emprisonné dans un vase contenant de l'eau, est beaucoup moins riche en gaz oxygène à la surface de ce liquide.

La plupart des impuretés que l'eau charrie sont simplement mêlées avec elle, et dues à de la poussière qui voltige dans l'air, et qui est entraînée par la pluie ou la neige. Voilà pourquoi l'eau de pluie dépose une poudre grisâtre, et l'on trouve un dépôt pulvérulent dans la neige fondue, même lorsque celle-ci a été prise au milieu des grands lacs gelés. C'est aussi pour cette raison qu'on entend quelquefois parler de pluies de soufre, de pluies de sang, etc., c'est-à-dire de pluies qui entraînent du pollen jaune, rouge, ou diversement coloré, des plantes en fleur à cette époque. Lorsque, par exemple, il survient tout à coup une pluie pendant la floraison des genévriers et des pins, on trouve sur l'eau, dans les contrées garnies de bois, une poudre jaune, qui ressemble parfaitement à des fleurs de soufre, mais que, par un examen plus attentif, on reconnaît être le pollen de ces végétaux conifères qui s'était accumulé dans l'atmosphère, d'où il a été précipité par la pluie. La pluie entraîne quelquefois des molécules de substances inorganiques ou même organiques, et parfois aussi des corps d'une plus grande dimension. C'est ainsi que des têtards de grenouille et de petits poissons ont été précipités de l'air par une pluie battante. Ces animaux, soulevés d'abord par de violents tourbillons, avec l'eau dans laquelle ils vivaient, retombaient ensuite dès que l'agitation du vent avait un peu diminué, ce qui arrive ordinairement dans un espace de temps assez court pour que ces animaux puissent être encore vivants au moment de leur chute. Ce phénomène est cependant bien rare. C'est par suite de la même cause qu'il tombe quelquefois avec la pluie de la poussière de substances inorganiques, soulevée par des tourbillons, ou lancée par des volcans éloignés.

Cependant, en général, l'eau de neige et de pluie est assez pure pour qu'on puisse l'employer dans la plupart des opérations chimiques. Sa densité est la même que celle de l'eau distillée.

2° *De l'état de l'eau liquide à la surface de la terre. — Sources.* La plus grande partie de l'eau atmosphérique se précipite sur les montagnes, tant parce que l'air chaud des vallées, des plaines marécageuses et des lacs se refroidit en montant sur le revers des montagnes, et y dépose son eau sous la forme d'une rosée douce, mais continuelle, que parce que la température à laquelle le gaz aqueux de l'air commence à se condenser, et qu'on appelle *point de rosée*, ne s'élève pas à une grande hauteur dans l'atmosphère, et que les montagnes qui vont jusqu'à ce point condensent toujours le gaz aqueux de l'air, ce qui les mouille; enfin, parce que les nuages se rencontrent davantage autour des points élevés, et y déposent de la pluie, tandis que le pays plat situé au-dessous jouit d'un beau temps. Une partie de l'eau qui se rassemble sur les montagnes coule à leur surface et produit des ruisseaux; une autre s'infiltré dans des fissures, et s'enfonce à de grandes profondeurs. C'est surtout dans les mines qu'on aperçoit clairement cette origine des sources. Les montagnes sont intérieurement remplies, dans toutes les directions, de fissures, d'où l'eau coule de tous les côtés à peu de distance au-dessous du sol; partout on entend tomber des gouttes d'eau, et ce phénomène augmente à mesure qu'on descend dans les couches plus profondes; de manière qu'on est forcé d'entretenir des machines dans toutes les mines, pour pomper l'eau qui s'y insinue. Comme à cette eau qui filtre en succède toujours d'autre, dont elle a le poids à supporter, elle cherche sans cesse à se frayer des routes à travers les fentes, jusqu'à ce qu'enfin elle parvienne à un point où il lui soit impossible de s'enfoncer davantage; et il est probable que les fissures des montagnes sont remplies d'eau aussi loin que celle-ci peut y pénétrer. La pesanteur de la colonne d'eau qui presse sur le liquide contenu dans ces cavités, le refoule vers les vallées et les régions basses, à travers les couches de sable et de terre, dans lesquelles il se creuse un ou plusieurs conduits, d'où il débouche sur certains points pour former des sources. Suivant que ces montagnes sont diversement configurées et prolongées sous terre, les sources jaillissent à une plus ou moins grande distance.

On a voulu rejeter cette théorie de l'origine des sources, en

disant que la terre proprement dite se laisse rarement traverser par un peu d'eau. Ainsi, par exemple, après avoir enfoncé en terre un grand tonneau, du fond duquel partait un tuyau mince allant se rendre dans une cave profonde; on n'a jamais trouvé que, même après les plus fortes pluies, il eût passé la moindre quantité de liquide dans ce tuyau. Mais à cette objection on répond que ce sont principalement les montagnes d'où les sources tirent leur origine, et que la terre, quoique humide partout au-dessous de sa croûte, retient cependant toujours son eau, à peu près comme ferait une éponge. Dans les puits, au contraire, l'eau se rassemble peu à peu des couches de terre voisines : la cavité se remplit lentement, et le niveau du liquide reste au-dessous de la surface du sol, à une profondeur qui varie suivant l'abondance de l'eau contenue dans les couches de la terre.

Les eaux de source ont presque toujours la même température dans un même climat. En Suède, cette température est de  $+7$  degrés durant l'été, et un peu moindre dans les hivers rigoureux, quand il ne tombe pas beaucoup de neige. Cette température invariable tient à ce que la croûte de la terre, lorsqu'elle s'est réchauffée à un degré correspondant à la faculté échauffante des rayons solaires sous chaque latitude, ne peut, à une certaine profondeur, ni acquérir plus de chaleur en été, ni se refroidir davantage en hiver, mais conserve, à quelque distance de la superficie, une sorte de température moyenne qui ne change ensuite que d'une manière graduelle, à mesure qu'on pénètre davantage dans l'intérieur. Cette température moyenne est, pour Stockholm, de  $+7$  degrés, et pour Paris de  $+12,4$  degrés, ou un peu moins; elle est plus considérable encore dans les pays plus chauds. Les eaux des sources jaillissantes conservent cette température, à quelques variations insignifiantes près, qui tiennent à leur trajet plus ou moins long au travers de la croûte de la terre, laquelle se trouve sous une dépendance plus immédiate de la chaleur de l'atmosphère.

Les sources chaudes doivent quelquefois leur chaleur à des volcans; ou si elles ne sont pas voisines de montagnes ignivomes, elles paraissent la tenir d'anciennes masses volcaniques qui ne se sont point encore refroidies, et dont les orifices supérieurs ont été détruits par des révolutions subséquentes du globe, à la suite desquelles il n'est plus resté que des masses de basalte, de pierre

ponce et de lave. Il y a deux sortes de sources chaudes. Les unes, qui paraissent être un phénomène volcanique, et qui persistent quelquefois des milliers d'années encore après l'extinction des volcans, sont riches en gaz acide carbonique, en sel marin et en sulfate et carbonate sodiques; elles contiennent aussi parfois du gaz sulfide hydrique. Il n'est pas rare que leur composition reste identique, même après que leur chaleur est déjà descendue jusqu'à la température moyenne de la terre. Les autres contiennent des chlorures calcique et magnésique, mais point de carbonate sodique, et presque toujours une petite quantité de gaz sulfide hydrique. On les trouve dans des lieux où il est souvent impossible de découvrir aucun vestige d'anciens volcans; de sorte qu'on croit pouvoir expliquer leur chaleur en disant qu'elles viennent d'une profondeur assez considérable pour être échauffées par la température intérieure de la terre, celle-ci étant toutefois supposée croissante avec la profondeur. Ces sources se rencontrent toujours dans des terrains primitifs; mais il n'y en a point en Suède, probablement parce que la distance de la surface de la terre, à la profondeur à laquelle la température s'élève jusqu'à ce degré, y est trop considérable.

Les eaux de Carlsbad et d'Aix-la-Chapelle ont une température de  $+70$  à  $+90$  degrés; et l'eau du Geysir, en Islande, qui, de temps en temps, lance dans les airs, avec une force incroyable, une colonne d'eau de dix-neuf pieds de diamètre sur cent de hauteur, est bouillante.

Au reste, les sources présentent, soit sous le rapport de leur température, soit sous celui de la manière dont elles coulent, des particularités surprenantes, que je suis obligé de passer sous silence, tant parce qu'elles rentrent dans le domaine de la physique, que parce que nos connaissances chimiques actuelles ne suffisent pas pour en donner l'explication.

En parcourant les fissures des montagnes et se filtrant à travers la masse de la terre, les eaux de sources dissolvent une quantité de substances qui altèrent leur pureté lorsqu'elles viennent à se montrer au jour. Ces substances sont de la silice, divers sels et acides, et même de la matière extractive, dont elles se chargent en traversant la couche de terre végétale qui forme la croûte du globe. On ne sait point encore comment l'eau s'empare de ces substances; car diverses sources contiennent quelquefois de ces subs-

tances en si grande abondance, qu'il serait impossible aux alentours du cours de la source de les fournir pendant deux mois seulement. Ainsi, par exemple, il coule annuellement, avec les eaux de Carlsbad, 746,884 livres de carbonate sodique et 1,132,923 livres de sulfate sodique, sans compter les autres substances qui accompagnent ces deux sels. Il est probable que ces eaux filtrent à travers des montagnes dont elles décomposent et dissolvent peu à peu la masse, excitant ainsi un travail chimique dont le résultat est de les charger elles-mêmes des substances qu'on y trouve à leur sortie, et dont la quantité est quelquefois si considérable, que l'art pourrait à peine imiter une semblable dissolution. C'est pourquoi la quantité de substances contenues dans ces eaux doit varier suivant les circonstances; c'est pourquoi aussi les sources doivent, avec le temps, mais peut-être seulement après plusieurs siècles, changer de nature, suivant que les substances solubles ont été entraînées totalement, qu'il en reste moins, ou qu'au contraire il y en a davantage encore à dissoudre. Je dirai dans la suite, en traitant de l'analyse chimique, quelles sont les substances qu'on rencontre dans les eaux de source, et comment on peut, soit y constater leur présence, soit les en extraire.

Toutes les eaux provenant de la terre contiennent une plus ou moins grande quantité d'un acide volatil, l'acide carbonique, et, en outre, diverses terres dissoutes dans un excès de cet acide, notamment de la chaux et de la magnésie, parfois aussi des oxydes de fer et de manganèse. Si on laisse de l'eau de source exposée pendant quelque temps à l'air libre, l'excès de cet acide se dissipe peu à peu, et les terres se précipitent, ainsi que les sels métalliques. La même chose arrive quand on fait bouillir de l'eau. C'est à ces sels terreux qu'est due la croûte qui se forme dans les chaudières. Lorsque les terres se déposent dans la source même, ou le long de son trajet, sur les pierres ou autres objets baignés par l'eau, elles produisent autour de ceux-ci des incrustations, auxquelles on donne le nom de *tuf*. Il n'existe pas de sources semblables en Suède; mais on les trouve quelquefois en abondance dans les pays chauds, surtout au voisinage des volcans en activité. Qu'on y jette une pièce de monnaie ou tout autre moule quelconque, au bout de quelque temps il se forme autour une incrustation pierreuse, facile à détacher, et dont l'intérieur offre l'image

en creux du corps à la surface duquel la couche calcaire s'est déposée.

Les sources produisent des *ruisseaux*, et leur eau perd son acide carbonique en coulant; de manière qu'on ne retrouve plus, ni dans les ruisseaux, ni dans les fleuves et lacs qui en proviennent, aucune trace des carbonates acides que cette eau contenait à sa source. Les autres sels y restent facilement; mais, comme leur quantité est extrêmement peu considérable, du moins en Suède, en proportion des carbonates, l'eau des fleuves est plus pure que celle des sources. Elle dissout le savon blanc et le savon vert presque sans se troubler, tandis que l'eau de source les décompose par le moyen de ses carbonates terreux, et précipite les principes huileux avec les terres. On lui donne le nom vulgaire d'*eau dure* (1).

Les *rivières* se jettent dans des *lacs*, dont l'eau est rendue impure par les végétaux et les animaux qui y vivent et y meurent. Cependant, malgré cette cause, l'eau des lacs n'est qu'un peu moins pure que celle des rivières.

Les lacs forment de grands courants qui conduisent leurs eaux à la *mer*. Ce vaste amas d'eau, qui occupe la plus grande partie de la surface du globe, et qui reçoit toutes les eaux provenant de la terre, contient tous les sels de ces dernières, mais laisse échapper son eau par l'évaporation. De là résulte une circulation continuelle d'eau, qui s'évapore à la surface de la mer, s'élève dans les airs sous la forme de gaz, se condense ensuite sur les continents, principalement autour des montagnes, y tombe sous la forme de pluie, produit, de la manière que j'ai décrite, les sources, les lacs et les courants, et retourne à la mer par ces derniers. C'est cette circulation qui rend nos sources, nos lacs et nos rivières presque invariables, et qui pourvoit continuellement la nature vivante d'eau douce.

L'*eau de la mer* a une saveur salée, un peu amère, et, sur les côtes, une odeur désagréable. Elle tient en dissolution des sels

§ (1) Dans plusieurs provinces septentrionales de la Suède, l'eau des fleuves est presque aussi pure que celle de pluie. *Gahn* a trouvé que les réactifs qui troublent la plupart des autres eaux naturelles, n'agissent point sur celle de la rivière de Fahlun. Si l'on fait bouillir cette eau, elle laisse une pellicule mince et jaunâtre, qui consiste presque entièrement en matière extractive, mais dans laquelle les réactifs indiquent cependant une trace de sel commun. On n'y trouve aucun vestige de sulfate.

dont la quantité s'élève à  $3\frac{3}{5}$  jusqu'à 4 pour cent du poids de l'eau, et dont le sel commun fait la plus grande partie, quoiqu'il ne s'élève jamais à plus de  $2\frac{2}{3}$  pour cent du poids de l'eau. Les autres sels consistent en chlorure calcique, chlorure magnésique et sulfate sodique.

D'après l'analyse de *Marcet*, 1000 parties d'eau de mer contiennent 26,6 de chlorure sodique ou sel marin, 4,66 de sulfate sodique, 1,232 de chlorure calcique, et 5,154 de chlorure magnésique, en évaluant tous ces sels à l'état anhydre. *Wollaston* a trouvé que l'eau de mer contient en outre du chlorure et du sulfate potassique, lesquels n'y forment toutefois pas au delà de  $\frac{1}{2000}$  du poids de l'eau, et *Marcet* a fait voir qu'on n'y trouve aucun vestige de nitrates. Elle dépose, par l'évaporation, une quantité assez considérable de carbonate calcique. Ce dernier sel, qu'elle tient en dissolution, paraît être la source à laquelle les mollusques testacés marins puisent les matériaux pour la formation de leurs coquilles. L'eau de mer contient en outre une très-petite quantité de brome et d'iode, combinés avec du sodium et du magnésium.

On croit que les sels contenus dans l'eau de la mer proviennent des mines de sel gemme que la mer baigne et dissout, et que leur quantité augmente d'année en année, par les sels que les fleuves y apportent. A la vérité, la quantité de sel que la mer contient varie beaucoup dans certains endroits, suivant que les fleuves qui s'y jettent apportent un tribut d'eau douce plus ou moins abondant. Mais les vents et les courants marins qui en résultent mêlent tellement les eaux ensemble, que la différence ne saurait être considérable. Dans les golfes qui ont une entrée étroite, par exemple, dans la mer Baltique et la mer Noire, la salure est moindre que dans le grand Océan; elle est un peu plus considérable, au contraire, dans la Méditerranée. Vers les pôles, l'eau est moins salée que dans les pays chauds, quoique la différence soit peu sensible, à cause du mélange continuel de l'eau. Lorsque la mer gèle, il n'y a que l'eau pure qui se solidifie; la glace fondue donne une eau douce et potable, qui contient peu de sel. Immédiatement au-dessous de la glace, là où l'eau est le plus rapprochée du terme de la congélation, elle est peu salée; mais la quantité de sel augmente ensuite peu à peu avec la profondeur, de manière qu'à trois ou quatre pieds la mer est aussi salée que

partout. D'après les pesées faites entre le 60° degré de latitude boréale et le 40° de latitude méridionale, la densité de l'eau de la mer varie, à + 17 degrés, entre 1,0285 et 1,0269.

*Eau distillée.* Quand on veut avoir de l'eau parfaitement pure, il faut la distiller. L'opération achevée, les sels restent dans la cucurbite, et l'eau pure, qui passe en vapeur, se rassemble, sous forme liquide, dans le réfrigérant. On pratique cette distillation dans des vaisseaux semblables à ceux qui servent à la fabrication de l'eau-de-vie. Il ne faut pas distiller plus des deux tiers de l'eau, car le résidu la rend souvent empyreumatique. Chez les pharmaciens, on distille l'eau dans les mêmes vaisseaux qui servent pour l'alcool. Mais de là résultent deux inconvénients : ce qui reste d'alcool dans le serpentín s'acidifie par l'accès de l'air, et forme de l'acétate de cuivre, qui se dissout pendant la distillation et rend l'eau cuivreuse. C'est pour cela qu'il arrive très-souvent à l'eau ainsi obtenue de bleuir, lorsqu'après l'avoir évaporée doucement, on y verse de l'ammoniaque ; elle prend aussi une teinte brunâtre quand on y ajoute du gaz sulfide hydrique. Cet effet peut tenir quelquefois à une quantité de cuivre trop faible pour être appréciable à l'aide d'aucun autre réactif. Mais l'eau peut encore contenir, indépendamment de ce cuivre, de l'alcool intact, qui se décompose peu à peu, de manière qu'au bout de quelques jours la liqueur se trouble ; et dépose un sédiment muqueux. L'eau dont on a besoin pour des expériences chimiques exactes doit être distillée dans des vaisseaux de métal, et condensée dans un serpentín d'étain. Le réfrigérant doit être ou d'étain pur, ou de cuivre fortement étamé ; il ne doit point être soudé avec un alliage de plomb et d'étain, parce que, dans ce cas, l'eau contient toujours du plomb et de l'étain. Les vaisseaux de verre conviennent moins pour cette opération, parce que le verre du col de la cornue, où les vapeurs se condensent, est ordinairement attaqué, ce qui donne une eau impure. Lorsqu'on est obligé de distiller de l'eau de puits, qui tient presque toujours du chlorure magnésique, et en même temps de l'acide carbonique libre en dissolution, il faut y ajouter d'abord un peu d'hydrate calcaïque, sans quoi le produit de la distillation renferme tant de l'acide carbonique que de l'acide chlorhydrique. C'est pour avoir négligé cette précaution que beaucoup de chimistes ont cru à l'impossibilité d'obtenir, par la distillation, de l'eau exempte d'acide chlor-



hydrique. L'eau la plus propre à la distillation est celle des rivières ou des lacs. L'eau des étangs ou des puits contient souvent du carbonate ammonique, qui distille en même temps que l'eau, et passe en même temps dans le récipient. On ne recueille le produit de la distillation, pour s'en servir, que lorsqu'on peut le mêler avec un volume égal au sien d'une dissolution étendue et limpide de sous-acétate plombique, sans que la liqueur devienne laiteuse et opaline. Il faut, du reste, soumettre l'eau distillée à différentes épreuves avant de s'en servir. Le moyen que nous venons d'indiquer sert à dénoter la présence du carbonate ammonique ou de l'acide carbonique libre. En y versant une solution de nitrate argentique, on reconnaît l'acide chlorhydrique libre à ce qu'après quelque temps l'eau devient opaline; par le gaz sulfide hydrique l'eau acquiert, après en avoir absorbé une certaine quantité, une légère teinte brune ou jaune, si elle contient un métal en dissolution. Au bout de quelque temps, l'eau est rendue opaline par le sulfide hydrique; mais cela tient seulement au soufre qui se dépose à l'état incolore; la même chose arrive même avec l'eau la plus pure dès qu'elle contient de l'air. Enfin, pour être parfaitement sûr de la pureté de l'eau, il faut en verser une petite portion dans un verre de montre, et l'abandonner à elle-même; après l'avoir bien recouvert de papier joseph. Si, après son évaporation, on n'aperçoit aucun résidu, et si les sels plombiques ou argentiques n'y ont pas produit de précipités, elle est parfaitement pure. En agissant avec beaucoup de soin, on parvient à se procurer une eau parfaitement pure, et qui n'a ni saveur ni odeur; mais la moindre imprudence dans la conduite du feu lui communique une saveur particulière, un peu empyreumatique, qui n'est pas sans ressemblance avec celle de l'eau de neige nouvellement fondue.

*Humectation.* L'eau mouille presque tous les corps qu'elle touche, et pénètre dans leurs pores. Nous avons vu précédemment que les corps poreux condensent l'eau contenue dans l'air, et presque tous ont la propriété d'en conserver à leur surface une certaine quantité, qui ne se dissipe qu'à une température fort élevée, parce que l'adhésion lui a fait perdre une grande quantité de sa tension. Cette action de l'eau est surtout sensible sur les corps organisés solides, notamment ceux du règne animal, qui sont communément durs et demi-transparents dans l'état de sic-

cité, mais qui, en absorbant de l'eau, acquièrent la flexibilité, la viscosité et la couleur qui leur est particulière, et qu'on ne peut point leur procurer par l'immersion dans l'eau salée, dans l'alcool et l'huile. Cette action de la part de l'eau est située précisément sur la limite qui sépare les phénomènes mécaniques des phénomènes chimiques.

La cause qui fait qu'un corps solide est mouillé par un liquide, tient à ce que les particules de celui-ci ont plus d'affinité pour celles du solide qu'elles n'en ont les unes pour les autres. Elle est donc la même que celle de l'ascension des liquides dans les tubes capillaires. Les expériences de *Pouillet* ont démontré qu'il se dégage de la chaleur dans ce cas, mais qu'elle est peu sensible dans la plupart, ne s'élevant qu'à un quart, un tiers, ou un demi-degré; mais l'élévation de la température va jusqu'à deux ou trois degrés lorsqu'on imbibe d'eau des matières végétales et animales. Le dégagement de chaleur a lieu aussi dans l'humectation avec de l'alcool, de l'éther, des huiles, etc.

*Dissolution.* On appelle *dissolution* quand un corps solide se combine avec un liquide de manière à prendre lui-même la forme liquide, comme lorsqu'un sel se dissout dans l'eau. Le liquide porte alors le nom de *dissolvant*; on dit que le corps qui était solide auparavant a été *dissous*, et la combinaison est appelée *solution* ou *dissolution*. Les verres grossissants les plus forts ne font rien découvrir d'hétérogène dans cette combinaison; le tout ensemble forme une masse parfaitement homogène.

On distingue quelquefois la *solution* de la *dissolution*. Ce dernier terme sert alors à exprimer que le corps solide a besoin, pour être dissous, de subir un changement dans sa composition, comme, par exemple, quand du carbonate calcique se dissout dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'acide carbonique; ou quand un métal se dissout dans un acide, et qu'il décompose, soit l'acide, soit l'eau qui accompagne celui-ci, afin de pouvoir s'oxyder pendant la dissolution. Je n'ai jamais eu égard à cette distinction, attendu qu'elle est mieux exprimée par la nature des corps dont on parle, qu'elle ne pourrait l'être par des mots.

Il ne s'agit ici que de l'espèce de dissolution dans laquelle la combinaison ne porte atteinte à aucune propriété chimique du corps: telle est, par exemple, la dissolution du sel dans l'eau. Il n'est point question de celle dans laquelle la combinaison du corps

solide avec le dissolvant produit un corps nouveau, différent du corps primitif par ses propriétés, comme lorsque des alcalis ou des terres se combinent avec des acides et forment des sels.

Le dissolvant général est l'eau. Cependant, d'autres corps liquides, tels que l'alcool, le naphte, le vinaigre, les métaux fondus, etc., peuvent également servir de dissolvants. On devrait aussi pouvoir considérer le calorique comme un dissolvant, et tous les corps fondus comme des substances dissoutes dans le calorique. Autrefois on appelait la fusion *solution simple*, et la dissolution dans un liquide *solution composée*, parce que l'absorption du calorique est nécessaire pour faire passer un corps de l'état solide à l'état liquide, et que par conséquent ce corps doit être dissous simultanément par la chaleur et par un liquide.

La chaleur est favorable à la dissolution, non pas seulement parce qu'elle l'accélère, mais encore parce qu'à chaud les dissolvants se chargent d'une plus grande quantité du corps qu'ils doivent dissoudre qu'à froid. Mieux le corps solide est pulvérisé et plus on l'agite avec le dissolvant, plus aussi la dissolution s'opère rapidement : dans le premier cas, parce que le corps solide présente plus de surface; dans le second, parce que le liquide est plus souvent renouvelé. Si on laisse un mélange d'eau et de sel en repos, les couches inférieures du liquide dissolvent autant de sel qu'elles peuvent en prendre, tandis que les supérieures en contiennent fort peu, parce que l'eau la plus chargée de sel reste au fond du vase, en raison de sa pesanteur : mais qu'on vienne à remuer le mélange, la dissolution du sel recommence, et il se répartit d'une manière uniforme dans la liqueur. La chaleur favorise aussi la dissolution, par les courants qu'elle fait naître dans la portion froide du liquide.

L'accroissement de la solubilité avec la température est très-différent dans diverses substances. Il en est quelques-unes dont la solubilité, quand la température hausse, augmente à chaque degré, en proportion toujours croissante, jusqu'au terme où la dissolution commence à bouillir. Chez d'autres, la solubilité croît jusqu'à une certaine température, et diminue ensuite, de manière que, la chaleur venant à augmenter, une portion de la substance déjà dissoute se précipite. Dans d'autres encore, l'accroissement de la solubilité va en proportion ascendante jusqu'à une certaine température, passé laquelle cette propriété baisse en proportion

décroissante. Enfin, dans plusieurs, cet accroissement reste le même à tous les degrés de l'échelle, et dans un petit nombre on ne s'aperçoit pas que la température les rende plus solubles.

Quand un dissolvant ne peut plus rien dissoudre d'un certain corps à une température donnée, on dit qu'il en est *saturé*. Cependant, quoique saturé d'une substance, il peut encore en dissoudre une autre. Ainsi, par exemple, quand on dissout du nitre dans l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne puisse plus en prendre, elle est saturée de nitre ; mais qu'on jette dans cette dissolution du sulfate sodique (sel de Glauber), elle en dissoudra encore une grande quantité, ce qui n'empêchera pas qu'elle puisse dissoudre ensuite une troisième, une quatrième substance, etc.

Il arrive souvent, dans ce cas, que la liqueur acquiert, par suite de l'affinité des sels, la faculté de dissoudre une nouvelle quantité de l'un ou de l'autre des sels dont elle était saturée avant le mélange. Ainsi, de l'eau pleinement saturée de nitre, et dans laquelle on fait dissoudre du sel de cuisine, peut ensuite dissoudre encore du nitre. Il se fait alors, jusqu'à un certain degré, un échange entre les acides et les bases, de manière qu'on a dans la dissolution quatre sels au lieu de deux, et que le phénomène tout entier n'est qu'une pure illusion. En effet, le chlorure potassique, par exemple, ne devient pas plus soluble dans l'eau quand on y ajoute du chlorure sodique, et la solubilité du nitrate potassique n'est point accrue non plus par l'addition du nitrate sodique.

Quand une dissolution, saturée ou non, reste tranquille dans un endroit froid, où elle peut se refroidir peu à peu jusqu'à congélation complète, la périphérie, qui se refroidit d'abord, est moins salée que le centre, jusqu'à ce qu'enfin, lorsque la masse entière est solidifiée, les substances dissoutes se trouvent concentrées toutes au milieu. Qu'on ajoute, par exemple, un peu de tournesol à une dissolution faible de sel marin, de manière que l'eau acquière une teinte bleuâtre, et qu'ensuite on la fasse geler, on verra la couleur se concentrer dans le milieu du glaçon, point où celui-ci est le plus salé. Si la dissolution est assez chargée pour ne pas pouvoir se congeler complètement, il reste au centre une certaine quantité de liquide plus saturé.

Divers corps ont la propriété d'être tenus par l'eau dans une sorte de suspension qui ressemble à une véritable dissolution.

Tels sont les principes constituants du lait et des émulsions végétales. Quelques substances insolubles dans l'eau se mêlent de cette manière avec l'eau pure, mais non avec les dissolutions salines. Ainsi, plusieurs corps non dissous ou précipités qu'on recueille sur un filtre, et qu'on lave avec de l'eau pure, après l'écoulement du liquide salin, se mêlent avec elle, et traversent le papier. Ils forment alors une sorte de dissolution, transparente quand une lumière vive la traverse, mais douée d'une teinte opaline à la lumière réfléchie, et ils restent dans cet état de suspension analogue à la dissolution. On les précipite de nouveau en versant dans la liqueur la solution d'un sel, par exemple, de sel ammoniac.

L'affinité sur laquelle repose la dissolution d'un corps solide dans un liquide, n'est pas identique avec l'affinité d'où dépend la combinaison chimique, et ne doit donc pas être confondue avec cette dernière. Partout où l'affinité chimique est en action, il y a dégagement de chaleur, tandis que quand la force dissolvante est mise en jeu, il y a absorption de chaleur et abaissement de température. Un corps solide qui se dissout passe à l'état liquide, et rend latente une certaine quantité de chaleur; plus la solution s'opère avec promptitude, plus aussi la température s'abaisse. Mais il peut arriver qu'un corps qui se dissout se combine en même temps, en vertu de son affinité chimique, avec une certaine quantité d'eau; dans ce cas, il y a dégagement de chaleur, et cette chaleur peut même être de beaucoup plus considérable que celle rendue latente par la solution. Quelquefois il semble que la dissolution de certains corps est accompagnée de dégagement de chaleur. Mais lorsqu'on ajoute d'abord à un pareil corps la quantité d'eau nécessaire pour former une combinaison chimique, il se dégage de la chaleur; et si l'on laisse dissiper celle-ci, et qu'on verse ensuite plus d'eau, le corps se dissout avec absorption de chaleur. Si l'on prend, par exemple, 10 parties de sulfate sodique préalablement réduit en poudre et chauffé au rouge, qu'on y verse  $13 \frac{1}{2}$  à 14 parties d'eau, et qu'on remue le tout, on voit que le mélange s'échauffe et se prend après quelque temps en une masse solide. Celle-ci étant alors réduite en poudre et dissoute dans l'eau, la température s'abaissera fortement. Nous reconnaissons donc, dans ce cas, qu'il existe une différence déterminée entre la combinaison chimique d'un corps avec l'eau, et entre l'union qui

constitue sa dissolution dans ce liquide. Cette dernière est plutôt analogue à la force que nous appelons capillarité, ou attraction par les surfaces. La dissolution ne change rien aux propriétés chimiques des corps dissous, qui passent seulement de la forme solide à la forme liquide, et parviennent, par la mobilité des atomes, à un état tel, que la force de combinaison s'exerce plus facilement, et à une température à laquelle elle aurait été sans action dans les corps solides.

La force dissolvante de l'eau ne s'exerce pas au même degré sur tous les corps solides. Beaucoup d'entre eux ne s'y dissolvent pas du tout; par d'autres, l'eau est saturée quand elle en a dissous une très-petite quantité, et ceux-ci sont appelés corps peu solubles. Enfin, il y a des corps qui passent à l'état liquide par l'action d'une quantité d'eau qui souvent pèse moins qu'eux-mêmes; et nous disons de ceux-ci qu'ils sont faciles à dissoudre. La solubilité ne dépend pas du mode de composition; car le sulfate barytique, par exemple, est insoluble dans l'eau, et le sulfate calcique y est très-peu soluble, tandis que le sulfate magnésique s'y dissout facilement. Nous ne connaissons donc point de causes positives qui nous permettraient de dire d'avance si un corps est soluble dans un liquide, ou s'il ne l'est pas.

Entre la manière de se comporter de deux corps liquides qu'on peut mêler sans qu'ils se séparent ensuite, et la dissolution d'un corps solide dans un liquide, il n'existe pas de différence, si ce n'est que, dans le premier cas, le corps qui est dissous se trouve déjà fondu, et; pour cette raison, ne rend point de chaleur latente; mais la force en vertu de laquelle les corps se maintiennent dans les deux cas à l'état de combinaison, est absolument la même. S'ils sont dépourvus de cette force, ils se séparent après le mélange, et le corps le plus pesant gagne le fond. Ainsi, lorsqu'on mêle de l'eau avec de l'acide sulfurique et de l'alcool, les deux liquides restent unis; mais quand on agite ce mélange avec de l'huile, l'eau vient, au bout de quelque temps, occuper la partie inférieure du vase.

Après que la dissolution a eu lieu, et que le liquide a été bien agité, toutes les parties de celui-ci se trouvent dans un état parfaitement homogène. Chaque atome du corps dissous est entouré d'un nombre égal d'atomes du dissolvant. Lorsqu'un poids atomique de chlorure sodique est dissous dans le poids relatif d'un

million d'atomes d'eau, chaque atome de chlorure se trouve entouré d'un million d'atomes d'eau, et la plus petite partie de liquide qu'on enlève contient proportionnellement autant de chlorure sodique que le reste. Il s'est donc opéré une diffusion d'un corps dissous dans un autre, semblable à celle par laquelle un gaz se mélange uniformément avec un autre gaz. Mais la diffusion d'un corps dissous s'opère avec une extrême lenteur, et elle ne devient jamais parfaite sans le concours de circonstances qui produisent un mélange mécanique. Le volume de la solution est augmenté par celui du corps qui s'est dissous, comme le volume d'un gaz est augmenté par celui d'un autre gaz qui s'y mêle; et si quelquefois cette règle paraît souffrir une exception, cela dépend seulement de l'effet d'une combinaison chimique produite.

*Cristallisation.* Quand l'eau ou d'autres liquides, portés à leur point d'ébullition, dissolvent d'un corps autant qu'ils peuvent en prendre à cette température, et se refroidissent ensuite, ils ne retiennent pas, la plupart du temps, tout ce qu'ils avaient dissous à l'aide de la chaleur, et, dans ce cas, l'excès de la matière dissoute se dépose pendant le refroidissement. Si le corps dissous a de la tendance à affecter une forme régulière, il cristallise; dans le cas contraire, il se précipite à l'état de poudre ou de flocons. Mais cet effet n'est pas produit instantanément; la liqueur retient, pour chaque degré du thermomètre auquel elle descend pendant le refroidissement, une plus grande portion du corps dissous qu'elle ne peut en dissoudre à cette même température; il faut quelque temps pour que la séparation s'effectue; et ce phénomène ne diffère en rien de celui que nous avons observé pendant la solidification des corps fondus, susceptibles de descendre quelques degrés au-dessous de leur point de fusion, avant de commencer à prendre la forme solide. Par cette raison, la cristallisation continue quelquefois encore longtemps après que la solution a acquis la température de l'air ambiant; et lorsque la liqueur se trouve dans un repos parfait, des jours entiers peuvent s'écouler avant que la cristallisation soit terminée. Tant que le phénomène de cristallisation dure, il se dégage de la chaleur, et la solution qui laisse déposer des cristaux conserve une température supérieure à celle de l'air ambiant, quoique souvent à un degré à peine appréciable. De même que certains corps fondus conservent leur liquidité, même après le refroidissement, quand ils sont dans un repos par-

fait, mais se figent ensuite tout à coup avec dégagement de chaleur, de même aussi des solutions sursaturées, et abandonnées à un repos parfait, restent liquides après le refroidissement, mais cristallisent sur-le-champ en s'échauffant, dès qu'on les touche avec un corps dur ou qu'on les remue.

Lorsqu'une dissolution ne contient pas d'un corps tout ce qu'elle peut en dissoudre à la température ordinaire de l'air, on laisse évaporer le menstrue, jusqu'à ce que la liqueur soit assez saturée pour que le corps dissous s'en dépose. A cet effet, on abandonne la solution à elle-même dans un vase ouvert, sans en élever la température, procédé désigné par le nom d'évaporation *spontanée*; ou bien on la chauffe au bain-marie, ou on la porte à l'ébullition en l'exposant à l'action directe du feu. Enfin, il est des cas où l'on évapore la liqueur dans un espace vide, où l'on a placé un corps capable de condenser la vapeur aqueuse; tel est, par exemple, l'acide sulfurique concentré, l'hydrate potassique, le chlorure calcique, etc. (*Voyez* l'article *Évaporation*, dans le dernier volume.)

Pour atteindre rapidement ce but, il convient d'évaporer sur le feu une dissolution incomplètement saturée, jusqu'à ce qu'elle ait perdu une partie de son eau, et de laisser refroidir lentement le résidu; la portion du corps dissous qui pouvait bien rester en dissolution dans la liqueur bouillante, mais qui n'a plus cette faculté dans le liquide refroidi, cristallise. Quand on veut évaporer ainsi une dissolution, on peut continuer l'ébullition jusqu'à ce qu'il se forme à sa surface une pellicule indiquant qu'il s'est dissipé assez de liquide pour que l'eau bouillante ne puisse plus dissoudre toute la substance, ou jusqu'à ce qu'une goutte qu'on laisse tomber sur une plaque métallique froide forme de petits cristaux. On porte alors la dissolution dans un lieu frais, et on l'y laisse en repos, pour qu'elle cristallise peu à peu. Le résidu porte le nom d'*eau-mère*. On peut le faire cristalliser encore en l'évaporant de nouveau; et si le sel est pur, l'opération peut être conduite ainsi jusqu'à la dernière goutte. Les corps qui ont à peu près le même degré de solubilité dans l'eau froide et dans l'eau chaude, ne cristallisent point par le refroidissement, mais seulement par une évaporation prolongée. Tels sont le chlorure sodique (sel marin), le sulfate calcique (gypse), et quelques autres.

Plus la cristallisation s'opère lentement, plus aussi les cristaux



sont gros et prononcés, tandis que plus elle marche avec rapidité, et plus ils sont petits et informes. Les cristaux les plus parfaits sont ceux qu'on obtient lorsque la dissolution, abandonnée à elle-même dans un vase ayant beaucoup plus de hauteur que de largeur, s'évapore peu à peu au bout de plusieurs semaines. On peut quelquefois aussi faire naître certaines autres circonstances favorables à la grosseur et à la régularité des cristaux. Ainsi, par exemple, on obtient des cristaux de nitre d'un volume extraordinaire et d'une forme parfaite, en dissolvant ce sel dans l'eau de chaux bouillante, qui ne produit toutefois le même effet sur aucun autre sel. Le repos contribue également à la lenteur et à la régularité de la cristallisation, tandis que le mouvement l'accélère bien, mais fait aussi que les cristaux sont petits et mal configurés. C'est pourquoi les raffineurs de sucre, par exemple, qui se proposent d'obtenir une cristallisation rapide et grenue du sirop évaporé, ont pour usage de le remuer fortement et souvent avec des morceaux de bois, dès qu'il est versé dans les moules. Veut-on, au contraire, avoir du sucre candi, il faut faire cuire moins fortement le sirop, puis l'abandonner au repos dans un endroit très-chaud, où l'eau s'évapore peu à peu, et le sucre cristallise lentement.

Quand on met des corps, tels que de petits morceaux de bois, des fils, et autres semblables, dans une dissolution qui va cristalliser, les cristaux s'appliquent à la surface de ces corps, de manière qu'ils forment en quelque sorte le noyau de l'écorce cristalline. Voilà pourquoi on remarque dans le sucre candi des fils qui traversent la masse cristalline, et qui ont été tendus au milieu des vases, pour que le sucre cristallisât à leur surface. De même, les fabricants de vitriol plongent, dans la dissolution évaporée du vitriol, de petits bâtons sur lesquels les cristaux s'appliquent, et qui servent en même temps à les retirer.

Cette facilité qu'ont les sels à se déposer sur les corps solides qui se trouvent accidentellement dans leur dissolution, est la source, chez l'homme et les animaux, d'une maladie qui consiste en des pierres développées dans la vessie urinaire, dans les intestins et autres viscères. L'urine, par exemple, tient en dissolution une multitude de substances, dont plusieurs sont peu solubles et très-aptés à cristalliser. Si quelque corpuscule solide vient par hasard à tomber dans la vessie, ces substances commencent aussitôt

à se déposer autour de lui, et à former ainsi un calcul, qui va toujours en augmentant. Lorsqu'après la mort du malade, ou par le secours d'une opération chirurgicale, on enlève la pierre et qu'on la casse, on trouve dans son milieu le corps solide qui lui a servi de noyau.

Lorsqu'on plonge un cristal de sel dans une dissolution du même sel, la cristallisation en est bien plus favorisée encore, par suite de l'affinité de cohésion; et l'on peut à volonté obtenir d'une liqueur qui contient deux sels en dissolution, l'un ou l'autre de ces sels à l'état cristallin, en y introduisant un cristal de celui qu'on veut se procurer. Que, par exemple, on fasse dissoudre deux parties de nitre et trois de sulfate sodique dans cinq parties d'eau tiède; qu'on verse la dissolution dans deux flacons qui en soient parfaitement pleins, et qu'on introduise ensuite dans l'un un cristal de nitre, et dans l'autre un cristal de sulfate sodique, après les avoir plongés tous deux dans un mélange d'eau et de neige, il ne se formera, dans le premier, que des cristaux de nitre, et dans le second, que des cristaux de sulfate sodique. On profite de cette circonstance pour accroître le volume des cristaux déjà formés. On place ces cristaux, soit dans une dissolution chaude et saturée, qu'on laisse refroidir très-lentement, soit dans une solution saturée à froid, qu'on abandonne à l'évaporation spontanée. De cette manière, la cristallisation se fait avec assez de lenteur pour laisser aux particules salines cristallisantes le temps de gagner les cristaux déjà formés et d'en augmenter le volume. Si, au contraire, la cristallisation marche rapidement, les nouveaux cristaux se déposent pêle-mêle sur ceux qui existaient déjà.

Si, dans une dissolution qui cristallise lentement, les cristaux se déposent, non partout, mais principalement au fond de la liqueur, c'est parce qu'à mesure qu'une particule cristalline se dépose, le liquide devient plus léger, et gagne la partie supérieure, laissant sa place à une autre portion plus saturée, qui se dépouille aussi d'une partie de son sel, et suit alors la précédente dans son mouvement ascendant. Voilà pourquoi, quand on regarde obliquement à travers une dissolution qui cristallise, on aperçoit un mouvement continu, et on voit un courant monter du sommet de chaque cristal.

Une grande partie des cristaux qui se forment dans l'eau, entraînent une quantité plus ou moins considérable de liquide. Cette

eau entre, à l'état solide, dans la composition des cristaux. On l'appelle *eau de cristallisation*. Certains cristaux en contiennent beaucoup : tels sont l'alun, le sel de Glauber, et plusieurs autres. D'autres, au contraire, n'en contiennent pas du tout, comme le sulfate potassique, le sel de cuisine, le nitre. La force par laquelle cette eau est retenue varie beaucoup. Un grand nombre de corps la perdent à l'air par suite de la tension de l'eau, ainsi que nous le verrons plus bas ; d'autres la perdent seulement quand on les chauffe, mais l'abandonnent alors au-dessous de  $+100^{\circ}$  ; d'autres encore la retiennent à la température de l'eau bouillante, et la perdent seulement à  $+120^{\circ}$  ou  $+130^{\circ}$  ; enfin, il en est qui ne la cèdent qu'à des températures plus élevées encore. Dans ce cas, il peut arriver que lorsqu'un corps contient plusieurs atomes d'eau de cristallisation, un ou plusieurs atomes s'en vont à  $+100$  ou au-dessous, tandis que les autres restent dans la combinaison, et ne l'abandonnent qu'à une température plus élevée. Alors ils l'abandonnent tous à la fois, ou bien il reste encore un atome, qui, en général, est retenu avec plus de force que les autres, et exige, par cela même, pour être expulsé, une température encore plus élevée. Cette circonstance a fait croire qu'une partie de l'eau de cristallisation, unie au sel, s'y trouvait dans un autre état de combinaison que le reste ; qu'il était chimiquement uni au sel, de manière à former, pour ainsi dire, une partie de la base nécessaire à la saturation de l'acide. Cette opinion, quoiqu'elle ne donne pas une idée juste de la cause du phénomène, n'est pas tout à fait sans fondement, attendu que des sels formés de bases faibles retiennent ordinairement l'eau à une température plus élevée que ne le font les sels à bases plus fortes, et que la cause pour laquelle l'eau est retenue avec plus de force peut provenir de ce que l'état dans lequel se trouve l'acide, moins neutralisé par une base faible, contribue à retenir l'eau ; car nous savons que très-peu d'acides abandonnent le dernier atome d'eau sous l'influence de la chaleur. Toutefois, cette règle n'est pas générale, et beaucoup de sels à base faible perdent toute leur eau au-dessous de  $+100^{\circ}$ . Au reste, je reviendrai sur cet objet à l'article *Sels*. Certains sels peuvent se combiner en plusieurs proportions avec l'eau ; ils prennent alors des formes différentes. D'autres, au contraire, cristallisent tantôt avec et tantôt sans eau ; mais la forme primitive de leurs cristaux est également différente alors. On produit ces modi-

fications relatives à l'eau de cristallisation, en faisant opérer la cristallisation à des températures différentes. Quelques sels cristallisent à une haute température, sans eau de cristallisation, et avec de l'eau à une température plus basse. Tels sont, par exemple, le sulfate sodique et le chlorure sodique. Le premier cristallise à  $+30$  degrés sans eau, et à  $+10$  avec de l'eau de cristallisation; l'autre n'en prend point à la température ordinaire de l'air, mais en retient beaucoup à  $-10$  degrés.

Tous les cristaux qui se forment dans une liqueur contiennent encore, indépendamment de l'eau de cristallisation, une certaine quantité d'eau mère interposée entre leurs molécules, et qui les rend plus ou moins impurs, suivant que cette eau mère elle-même est mêlée de substances étrangères plus ou moins abondantes. De là vient qu'il est nécessaire de purifier les sels par des dissolutions et cristallisations répétées. Plus un cristal est gros, plus il peut renfermer d'eau mère dans ses pores, et *vice versa*. C'est pourquoi on a trouvé avantageux pour certaines substances, telles, par exemple, que le nitre, l'alun, le sucre, etc., de les contraindre, par un refroidissement rapide et une agitation continuelle, à cristalliser en petits grains, qui ne puissent pas emprisonner une grande quantité d'eau mère.

Certains sels ont la propriété de se fendiller bruyamment et de sauter en éclats lorsqu'on les chauffe brusquement, ce qu'on appelle *décépiter*. La cause en est que l'eau engagée entre leurs molécules prend la forme de gaz et brise les cristaux. Ce n'est jamais l'eau de cristallisation qui s'échappe ainsi; car celle à laquelle est dû ce phénomène se sépare d'abord de la surface, où elle laisse des ouvertures suffisantes pour le passage de celle qui doit sortir ensuite. Très-peu de sels décrépitants contiennent de l'eau de cristallisation, quoiqu'il ne manque pas non plus de sels avec eau de cristallisation qui décrépitent: tels sont l'acétate cuivrique, le tartre émétique cristallisé, etc. Une température trop peu élevée pour mettre en liberté l'eau combinée chimiquement avec le cristal, suffit déjà pour faire prendre la forme de gaz à celle qui n'y est qu'emprisonnée, et pour briser les cristaux avec violence.

Au reste, le terme d'*eau de cristallisation* est peu convenable. Beaucoup de corps insolubles dans l'eau contiennent de cette eau en grande quantité, même lorsqu'ils n'ont pas cristallisé, et qu'ils se sont précipités sous forme pulvérulente. Tels sont le carbonate

magnésique, et la plupart des sels terreux et métalliques insolubles. La dénomination d'eau combinée chimiquement est préférable, quoique plus longue. Des corps qui peuvent se combiner chimiquement avec de l'eau ne sont pas pour cela toujours solubles dans l'eau, comme le prouve l'exemple des sels qui viennent d'être cités. D'autres, au contraire, ne peuvent point contracter de combinaison chimique avec l'eau, mais se laissent facilement dissoudre par elle, tels que le nitre, le sel marin, etc.

Certains sels, exposés à l'air libre, perdent peu à peu l'eau qu'ils contenaient à l'état de combinaison chimique; tantôt ils deviennent d'un blanc laiteux et opaque, et conservent leurs formes, quand ils ne contenaient pas beaucoup d'eau; tantôt, ce qui a lieu lorsqu'ils renfermaient une grande quantité d'eau de cristallisation, ils se réduisent en une poudre blanche et opaque: tels sont le sulfate sodique, le carbonate sodique, et plusieurs autres. Ce phénomène est connu sous le nom d'*efflorescence*. Lorsqu'on fait chauffer les cristaux qui sont susceptibles d'offrir ce phénomène, ils commencent par se fondre dans leur eau de cristallisation, puis ils se dessèchent à mesure que cette eau s'évapore, et ne fondent ensuite qu'à la température plus élevée qu'exige le sel anhydre pour entrer en fusion. Quand on verse sur un sel ainsi effleuré autant d'eau qu'il en faut pour remplacer son eau de cristallisation, il se combine avec elle, et prend, au bout d'un laps de temps plus ou moins long, la forme d'une masse dure et demi-transparente. Le sulfate sodique, par exemple, sur 100 parties, en contient 57 d'eau de cristallisation; si on le laisse tomber en efflorescence, et qu'ensuite on y ajoute cette quantité d'eau, ce qui fait 2 parties de sel pour 3 d'eau, on obtient, au bout de quelque temps, une masse solide, dont la formation est accompagnée d'un dégagement lent du calorique de l'eau. C'est sur cette propriété que se fonde, par exemple, la fabrication des médailles de plâtre. On fait chauffer du plâtre jusqu'à ce qu'il ait perdu son eau de cristallisation, puis on le réduit en poudre fine; on le délaye avec de l'eau, et on en fait ainsi une bouillie, qu'on verse dans des moules, où elle ne tarde pas à durcir, le plâtre se combinant chimiquement avec l'eau, et la masse devenant tiède.

Divers autres corps, en particulier ceux qui ont tant d'affinité pour l'eau qu'on peut difficilement les amener à cristalliser, possèdent une propriété absolument inverse, celle de *s'humecter* à

*l'air*, d'y tomber en *déliquescence*. Si l'efflorescence tient à ce que l'eau de cristallisation s'évapore à l'air sec, la déliquescence dépend de ce que le sel, en vertu de son affinité pour l'eau, précipite le gaz aqueux mêlé à l'air sous la forme d'eau liquide, et se dissout dans cette dernière.

Un grand nombre de minéraux cristallisés qu'on tire du sein de la terre ont dû leur formation à ce que l'eau qui tenait leurs molécules, soit en dissolution, soit en suspension à l'état de division extrême, a coulé sur eux peu à peu, goutte à goutte, de manière que les substances qu'elle contenait se sont déposées, et ont pris des formes cristallines pendant leur lente accumulation. Voilà pourquoi il y a fort souvent de l'eau de cristallisation dans ces cristaux, comme dans les sels. Lorsqu'on en fait rougir un dans une cornue, cette eau se réduit en vapeur, et on peut la recueillir dans le récipient. Presque tous les minéraux contiennent, comme les sels préparés artificiellement, une quantité d'eau simplement interposée entre leurs molécules, qui va de  $\frac{1}{2}$  à 1 pour cent de leur poids.

Certains sels ont la propriété de cristalliser sous la forme d'excroissances grenues, hors de leurs dissolutions, au bord supérieur du vase qui les contient. Ce phénomène s'appelle *arborisation*. Les corps qui possèdent cette propriété au plus haut degré sont le sursulfate potassique, le benzoate ammonique, le carbonate sodique, le sulfate zincique, et plusieurs autres. Ce phénomène tient à ce que la dissolution s'évapore sur les parois du vase, et y dépose un petit grain de sel; entre ce grain et le vase remonte ensuite une petite quantité de la dissolution, qui s'y évapore de même, et dépose un autre grain à côté du premier; une nouvelle quantité de liqueur monte entre ces grains et produit de nouveaux dépôts, ce qui continue jusqu'à ce que la masse cristalline, ainsi produite, cesse de pouvoir soutenir son propre poids. Une manière facile d'obtenir de jolies cristallisations de cette sorte, consiste à plonger une baguette de sapin dans une dissolution un peu concentrée de sursulfate potassique; la liqueur monte le long des fibres du bois, et ne tarde pas à produire une très-belle végétation au sommet de la baguette. C'est ainsi qu'il arrive très-souvent qu'on trouve sur les vieilles murailles des efflorescences de carbonate sodique, ayant la forme de champignons rameux.

On possède encore plusieurs moyens, outre l'évaporation du

menstrue, pour déterminer un corps dissous à se déposer. Ainsi, on peut mêler la liqueur avec un corps qui diminue le pouvoir dissolvant du menstrue. Lorsqu'on ajoute, par exemple, de l'acide chlorhydrique concentré à une solution saturée de sel marin dans l'eau, il se sépare de la liqueur d'autant plus de sel, que la quantité d'acide est plus grande, et le sel se précipite sous forme de grains cristallins. Si l'on verse de l'alcool dans la solution aqueuse d'un corps insoluble dans l'alcool, ou qu'on procède d'une manière inverse, le corps dissous se précipite, et le mélange étant fait par petites portions et à de grands intervalles, on peut obtenir des cristaux réguliers de corps susceptibles de cristalliser. Lorsqu'on verse, par exemple, de l'alcool sur une solution aqueuse, sans que les liquides se mêlent, et qu'on les abandonne ensuite, en vase clos, à un repos parfait, l'alcool pénètre lentement dans l'eau, et le corps dissous dans cette dernière peut être obtenu sous forme de cristaux réguliers. La même chose a lieu, quand on place une pareille solution aqueuse dans un vase à ouverture étroite, à côté d'une capsule contenant de l'alcool concentré, et qu'on recouvre le tout d'une cloche de verre. L'alcool étant beaucoup plus volatil que l'eau, se répand sous forme gazeuse dans l'air renfermé sous la cloche; l'eau attire alors le gaz alcoolique et le condense, et à mesure que cet effet a lieu, le corps dissous se dépose sous forme de gros cristaux réguliers, si toutefois il possède la propriété de cristalliser. On arrive encore au même résultat, en mêlant une dissolution aqueuse chaude avec de l'alcool à la même température, jusqu'au point où le corps dissous est près de se séparer, et laissant ensuite refroidir lentement le mélange. Enfin, on peut aussi, dans certains cas, séparer un corps de la liqueur qui le tenait en dissolution, en y dissolvant des corps solides. Ce moyen est employé dans la fabrication du savon. On dissout du sel marin dans la liqueur chaude qui contient le savon, et après la dissolution d'une certaine quantité de sel marin, le savon se trouve séparé et vient nager à la surface de la liqueur, d'où l'on peut le retirer après qu'il s'est refroidi et solidifié.

*Dissolution des gaz dans les liquides.* Après avoir parlé de la dissolution des corps solides, je dois dire quelques mots de la réunion des gaz avec les corps solides. Cette réunion est de deux sortes. Tantôt l'eau absorbe beaucoup plus que son propre volume de gaz, et celui-ci perd une grande partie de son calorique, d'où

il résulte que la liqueur s'échauffe plus ou moins. Tantôt l'eau n'absorbe qu'un volume de gaz égal au sien, ou même moins encore, et le calorique de ce gaz n'est point mis en liberté. Dans le premier cas, il y a véritablement combinaison chimique entre le gaz et l'eau : comme, par exemple, lorsque du gaz acide chlorhydrique ou du gaz ammoniac se dissout dans l'eau. Quant au second, on n'y voit qu'une simple pénétration mécanique du gaz dans les pores de l'eau, où il s'insinue peu à peu, comme il ferait dans tout autre espace vide : c'est le cas des gaz acide carbonique, oxygène, nitrogène, hydrogène, comme aussi de la plupart des autres gaz.

Nous ignorons s'il y a réellement quelque différence dans la manière dont les gaz inégalement solubles sont absorbés par l'eau, et nous devons laisser dans le doute la question de savoir si, sous le rapport de leur différent degré de solubilité, il n'y en a pas à peu près une semblable à celle qui règne entre les corps solides, dont certains sont dissous en grande quantité par l'eau, tandis que les autres le sont seulement en petite quantité. *Dalton* crut avoir découvert que les gaz étaient absorbés dans des proportions déterminées par les liquides très-mobiles, chez tous lesquels il admettait une égale faculté absorbante. Ces proportions étaient, suivant lui, un volume égal à celui du liquide, ou  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{27}$ ,  $\frac{1}{64}$ ,  $\frac{1}{125}$  de ce volume, chiffres qui sont les cubes de  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{1}{5}$ . Il ne put, de son propre aveu, découvrir la cause de ce phénomène, mais assura cependant en avoir constaté la réalité par la voie expérimentale. Des recherches ultérieures ont démontré que ces assertions ne s'accordent point avec l'expérience.

Les meilleures et presque les seules expériences d'une véritable importance scientifique que nous possédions relativement à l'absorption des gaz par les liquides, sont celles que *Saussure* jeune a faites. Ce physicien a reconnu que *Dalton* s'était trompé, et ses recherches ont rendu très-vraisemblable qu'il y a une analogie parfaite entre l'absorption des gaz par l'eau et celle de ces mêmes gaz par les corps poreux, le charbon entre autres. Il s'est servi d'eau purgée d'air pour ses expériences, et il a reconnu que l'ébullition prolongée pendant plusieurs heures expulsait l'air, sinon d'une manière absolue, au moins presque entièrement. La même chose a lieu aussi pour d'autres liquides, quoiqu'il soit moins facile de les purger parfaitement d'air, attendu qu'ils bouillent à



une température proportionnellement plus basse. C'est cette raison qui empêche de débarrasser l'éther et l'alcool d'air, autant qu'on le peut faire pour l'eau. On parvient aussi à retirer l'air par le moyen de la machine pneumatique, mais moins complètement que par l'ébullition.

*Saussure* débarrassa plusieurs liquides d'air aussi complètement que possible; après quoi il étudia leur faculté d'absorber différents gaz. Les résultats auxquels il est parvenu sont marqués dans la table suivante, qui part de la supposition qu'on a employé 100 volumes ou mesures de liquide. Les vides indiquent l'absence d'expériences.

GAZ ABSORBÉS.	EAU.	Dissolu- tion saturée de sel marin.	ALCOOL.	NAPHTE.	HUILE de lavande.	HUILE d'olive.
Gaz acide sulfureux.....	4378,0	.....	11577,0	.....	.....	.....
Gaz sulfide hydrique.....	253,0	.,.,.	606,0	.....	.....	.....
Gaz acide carbonique.....	106,0	67,0	186,0	169	191	151
Gaz oxyde nitreux, . . .	76,0	29,0	153,0	254	275	150
Gaz carbure dihydrique (gaz oléifiant).....	15,5	10,0	127,0	261	209	122
Gaz oxygène.....	6,5	.....	16,25	.....	.....	.....
Gaz oxyde carbonique....	6,2	5,3	14,5	20	15,6	14,2
Gaz hydrogène.....	4,6	.....	5,1	.....	.....	.....
Gaz nitrogène.....	4,2	.....	4,2	.....	.....	.....

Nous voyons, d'après ces recherches, que la capacité des divers liquides pour un même gaz est différente, et qu'ils n'ont pas une faculté absorbante égale, comme le croyait *Dalton*. Les quantités de divers gaz absorbées par différents fluides ne sont pas non plus proportionnelles entre elles. Il semble donc résulter de là que la composition d'un liquide exerce sur la faculté absorbante une grande influence, qui pourrait bien tenir, soit à la différence des affinités, soit à celle de la forme des molécules, ainsi qu'à la différence qui s'ensuit dans les intervalles qu'elles laissent entre elles, et où les gaz peuvent pénétrer et être comprimés. De l'eau qui tient en dissolution du sel marin, a perdu en grande partie sa faculté d'absorber des gaz, et nous verrons plus loin que cette faculté varie suivant que tel ou tel sel se trouve dissous dans l'eau. A part un très-petit nombre d'exceptions, plus le sel est so-

luble, plus, par conséquent, il en peut pénétrer dans un volume donné d'eau, et plus aussi la faculté qu'a cette dernière d'absorber du gaz se trouve diminuée; en sorte que sa faculté absorbante diminue dans la même proportion qu'augmente la densité de la dissolution.

Les liquides visqueux et pultacés n'absorbent pas moins de gaz que ceux qui sont très-coulants; mais l'absorption s'y fait avec lenteur, parce que la répartition uniforme du gaz dans toute la masse s'opère d'une manière plus lente. En général, un liquide a d'autant plus de capacité pour les gaz, que sa densité est moindre; de sorte qu'il semblerait que la faculté absorbante fût fondée uniquement sur la porosité des liquides, qui doit être bien plus grande dans les liqueurs légères que dans celles qui sont pesantes. Comme cette faculté diminue dans les liquides lorsqu'ils tiennent des corps solides en dissolution, il paraîtrait que ces corps solides remplissent les pores dans lesquels les gaz pénétreraient sans eux. On pourrait conclure de là que l'absorption des gaz et la dissolution des corps solides ne constituent, relativement à la manière dont elles s'effectuent, qu'un seul et même phénomène naturel, et que la différence entre elles consiste uniquement en ce que les uns tendent à quitter la dissolution sous la forme solide, tandis que c'est sous forme de gaz que les autres font effort pour s'en dégager.

Quant à ce qui concerne la faculté absorbante relative des divers liquides, *Saussure* a trouvé que l'acide carbonique était absorbé, dans les proportions suivantes, par ceux qu'indique le tableau que voici :

NOMS des LIQUIDES.	DENSITÉ.	Un volume de liquide absorbe d'a- cide carbo- nique pour cent	Cent parties de dissolution dans l'eau contiennent
Alcool.....	0,803	260	
Éther sulfurique....	0,727	217	
Huile de lavande....	0,88	191	
Huile de thym.....	0,89	188	
Esprit-de-vin.....	0,84	187	
Naphte.....	0,784	169	
Huile de térébenthine.	0,86	166	
Huile de lin.....	0,94	156	
Huile d'olive.....	0,915	151	
Eau.....	1,000	106	
Sel ammoniac.....	1,078	75	27,53 de sel cristallisé ; solution saturée.
Gomme arabique....	1,092	75	25 de gomme.
Sucre.....	1,104	72	25 de sucre.
Alun.....	1,047	70	9,14 de sel cristallisé ; solution saturée.
Sulfate de potasse...	1,077	62	9,42 de sel cristallisé ; solution saturée.
Chlorure potassique..	1,168	61	26 de sel cristallisé ; solution saturée.
Sulfate sodique....	1,050	58	11,14 de sel calciné ; solution saturée.
Nitrate potassique...	1,139	57	20,6 de sel cristallisé ; solution saturée.
Nitrate sodique....	1,206	45	26,4 de sel cristallisé ; solution saturée.
Acide sulfurique....	1,840	45	
Acide tartrique.....	1,285	41	53,37 d'acide cristallisé ; solution saturée.
Chlorure sodique....	1,212	32,9	29 de sel cristallisé ; solution saturée.
Chlorure calcique...	1,402	26,1	40,2 de sel calciné ; solution saturée.

Dans un flacon bouché, la proportion du gaz non absorbé et de celui qui passe dans l'eau ne change pas, d'après *Dalton*, quelque variation que la température éprouve, pourvu qu'elle ne descende pas au-dessous de zéro, et qu'elle ne s'élève point non plus au-dessus de + 100 degrés. Il suit de là qu'un gaz quelconque n'est retenu dans l'eau que par la pression qu'il exerce lui-même sur la surface du liquide, et que nul autre gaz n'influe d'une manière durable à cet égard. Si la masse du gaz qui pèse à la surface de l'eau augmente, le volume restant le même, la masse du gaz absorbé augmente aussi dans la même proportion. Lorsque, par exemple, on charge l'eau de trois fois son volume de gaz acide carbonique, par le moyen d'une machine à compression, le gaz est réduit dans la machine au tiers du volume qu'il occupait auparavant; de sorte que l'eau, proportionnellement à la densité

de celui qui se trouve à sa surface, n'absorbe cependant pas plus d'un volume égal au sien d'acide carbonique.

Quand on agite de l'eau déjà chargée d'un gaz, d'oxygène, par exemple, avec un autre gaz pour lequel le premier a de l'affinité, par exemple, avec du gaz oxyde nitrique, elle en absorbe plus qu'elle n'aurait fait sans cette circonstance.

Lorsqu'on agite de l'eau chargée d'un gaz avec un autre gaz pour lequel le premier n'a pas d'affinité, le nouveau gaz chasse une partie de celui qu'elle contenait déjà. La quantité de gaz qui se trouve expulsée de cette manière varie suivant sa solubilité dans l'eau. Un gaz peu soluble dégage une grande quantité d'un gaz très-soluble, et un gaz très-soluble est absorbé abondamment, tandis que l'eau ne laisse échapper qu'une faible proportion du gaz moins soluble. Par exemple, qu'on agite de l'eau saturée d'acide carbonique avec du gaz nitrogène, elle n'absorbe que très-peu de ce dernier, mais elle perd beaucoup de gaz acide. Si, au contraire, l'eau est saturée de gaz nitrogène, et qu'on l'agite dans du gaz acide carbonique, elle absorbe une grande quantité de celui-ci, sans perdre beaucoup de son nitrogène, et le phénomène arrive au maximum, lorsque le mélange gazeux situé au-dessus de l'eau est parvenu à se mettre en équilibre jusqu'à un certain point avec celui que le liquide contient; ce qui dépend, tant de l'inégalité de la faculté absorbante dont l'eau jouit par rapport aux deux gaz, que des proportions dans lesquelles ceux-ci sont mêlés l'un avec l'autre.

En examinant la manière dont les gaz se comportent avec l'eau, on découvre une circonstance à laquelle personne encore n'a fait attention, c'est que le gaz avec lequel l'eau entre en contact devient toujours un gaz composé, par le fait de son mélange avec du gaz aqueux, et que, par conséquent, lorsque la température augmente, la proportion dans laquelle le gaz est absorbé par l'eau change en raison de la quantité plus grande de gaz aqueux avec laquelle il se trouve mêlé. Dans un vaisseau clos, où la pression s'oppose à ce que la tension de l'eau augmente proportionnellement à la température, la différence de volume d'un gaz que l'eau absorbe à une température plus basse est moins considérable, mais toujours sensible. Au contraire, dans un vase extensible, où le gaz aqueux trouve de l'espace pour se dilater, la quantité de gaz absorbée diminue en raison directe de la température, et dans

la proportion du gaz aqueux qui se trouve mêlé avec lui, tant dans l'eau elle-même qu'au-dessus de ce liquide. C'est pourquoi, lorsqu'on fait chauffer de l'eau, saturée d'acide carbonique, par exemple, dans un appareil où le gaz qui la surnage est également de l'acide carbonique, et qu'on recueille le gaz, on voit qu'à chaque degré dont augmente la chaleur du liquide, il se dégage plus de gaz acide carbonique que ne comporte la dilatation du gaz par l'élévation de température, et que quand l'eau se trouve près d'entrer en ébullition, la plus grande partie de son gaz est déjà dissipée. Cependant, à cette époque, elle est tout autant saturée de gaz qu'elle l'était auparavant; mais le gaz acide carbonique s'y trouve remplacé par un mélange d'une grande quantité de gaz aqueux avec très-peu d'acide carbonique. Si l'on continue à chauffer cette eau jusqu'à ce qu'elle bouille, le gaz aqueux finit par entraîner tout le gaz acide carbonique, et le liquide ne contient plus alors que du gaz aqueux. La capacité de l'eau pour son propre gaz est inconnue, et difficile à déterminer; mais ce qui prouve qu'elle le reçoit dans ses interstices à la manière des autres gaz, c'est que, s'il n'en était point ainsi, l'élévation de la température n'aurait d'autre effet, sur une eau saturée de gaz, que d'en expulser une quantité de gaz correspondant à l'accroissement de volume qu'il aurait acquis par sa chaleur, de manière qu'une eau contenant cent pouces cubes de gaz acide carbonique à zéro, en aurait fourni à  $+ 100$  degrés trente-sept pouces cubes et demi mesurés à cent degrés (ou vingt-sept pouces cubes et un quart, mesurés à zéro), et que le reste serait resté dans la liqueur.

L'eau ne peut pas plus absorber des quantités égales de deux gaz, quand on l'agite avec le mélange de ces gaz, que quand on l'agite avec chacun d'eux à part. Sa capacité pour le mélange gazeux repose uniquement sur le degré de solubilité des gaz dans l'eau, et sur la proportion dans laquelle ils sont mêlés avant d'entrer en contact avec sa surface. Qu'on se figure de l'eau mise en contact avec un mélange, à volumes égaux, de deux gaz jouissant d'une égale solubilité, elle absorbera de chacun d'eux la moitié de ce qu'elle aurait absorbé s'il n'y en avait eu qu'un seul, c'est-à-dire, qu'elle prendra de tous deux un volume égal à celui qu'elle aurait pris d'un seul. Mais si les volumes de gaz sont différents, les volumes relatifs des gaz absorbés restants le sont

aussi, et dans la même proportion. Si l'un des deux gaz est deux fois plus soluble que l'autre, l'eau en absorbera les deux tiers de la quantité totale, et ne prendra qu'un tiers de l'autre; si les volumes de ces gaz ne sont point égaux, les quantités qu'elle en absorbera seront proportionnelles à leurs volumes relatifs.

Les mêmes lois sont applicables au cas dans lequel l'eau entre en contact avec plus de deux gaz à la fois; seulement le calcul des proportions dans lesquelles chaque gaz se trouve absorbé devient alors plus compliqué.

Toutes les eaux de sources, à l'exception de celles qui contiennent du sulfide hydrique ou du fer, toutes les eaux courantes, l'eau de mer, l'eau de pluie et l'eau distillée, contiennent une certaine quantité d'air atmosphérique, qui s'élève, d'après *Saussure*, à 5 et jusqu'à  $5\frac{1}{4}$  pour cent de leur volume, et dans lequel il y a proportionnellement plus d'oxygène, par rapport au nitrogène, qu'on n'en trouve dans l'atmosphère, parce que l'oxygène est plus soluble dans l'eau que le nitrogène. Suivant *Gay-Lussac* et *Humboldt*, l'air atmosphérique, dégagé de l'eau par l'ébullition, contient 31 à 32,8 pour cent d'oxygène; de manière que l'eau contient 1,6 pour cent de son volume de gaz oxygène, et 3,4 pour cent de gaz nitrogène. Les eaux dormantes, au contraire, et celles qui ont été conservées pendant longtemps dans des vases de bois, ne contiennent point d'oxygène, parce que celui-ci, à mesure qu'il est absorbé par le liquide, se trouve consommé par les substances qui y subissent la putréfaction. En revanche, cette eau est saturée de gaz nitrogène, et lorsqu'on l'agite avec de l'air atmosphérique, elle n'en prend que du gaz oxygène, qui y est complètement absorbé et fixé quand on prolonge assez longtemps l'agitation.

#### SUROXYDE HYDRIQUE.

L'hydrogène peut se combiner avec plus d'oxygène encore qu'il n'y en a dans l'eau. Il donne alors un suroxyde, qui a été découvert en 1818 par *Thenard*, et dont les propriétés remarquables semblent promettre de répandre beaucoup de lumière sur divers points importants de la théorie chimique. Voici quelle est la manière dont on l'obtient, d'après *Thenard*.

On prend du suroxyde barytique (1), aussi exempt que pos-

(1) On prépare ce suroxyde en calcinant du nitrate barytique pur dans une

sible de tout mélange étranger, et on le broie dans un mortier, en l'arrosant avec de l'eau; il s'unit avec ce liquide et se convertit en une poudre blanche. On projette ensuite cette poudre, par petites portions, dans de l'acide chlorhydrique affaibli de trois fois son poids d'eau, qui la dissout sans le moindre dégagement de gaz. Aussitôt que l'acide en est saturé, on verse peu à peu de l'acide sulfurique étendu dans la liqueur, jusqu'à ce que toute la baryte soit précipitée; après quoi on sature l'acide mis en liberté avec de nouveau suroxyde, et on précipite une seconde fois la baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu d'eau. Alors on filtre la liqueur à travers du papier, et on lave avec un peu d'eau froide ce qui reste sur le filtre. Le résidu de ce lavage est enlevé de dessus le papier, mêlé avec une plus grande quantité d'eau, et filtré de nouveau; le liquide obtenu ainsi sert d'eau de lavage dans le cours du reste de l'opération.

Le liquide acide filtré en premier lieu est mêlé avec une quantité d'acide phosphorique égale à deux ou trois pour cent du poids du suroxyde employé et de nouveau saturé par du suroxyde barytique. L'addition de l'acide phosphorique, que le suroxyde précipite à l'état de sous-phosphate barytique, a pour but de séparer de la liqueur, sous forme de sous-phosphates, les dernières traces d'oxydes de fer et de manganèse; car ceux-ci, ainsi qu'on le verra plus loin, détermineraient la décomposition du suroxyde, si l'on concentrait la liqueur. La baryte est ensuite de nouveau précipitée par l'acide sulfurique, et l'opération est continuée de la même manière trois, six, et un plus grand nombre de fois, jusqu'à ce que, par des saturations, précipitations et filtrations alternativement répétées, la liqueur se soit chargée de 50 fois son volume de gaz oxygène. Si on allait plus loin, on perdrait plus qu'on ne gagnerait, parce que le gaz oxygène commencerait à se dégager avec effervescence (1).

Avant que *Thenard* eût découvert l'action produite par l'acide

cornue de véritable porcelaine, lavant la terre, et la chauffant de nouveau dans un tube de porcelaine, à travers lequel on fait passer de l'oxygène exempt d'eau et d'acide carbonique.

(1) Pour connaître la quantité de gaz oxygène contenue dans la dissolution, on en fait passer une petite mesure dans un tube de verre sur la cuve à mercure, et l'on introduit un peu de manganèse dans ce tube; le gaz oxygène se dégage sur-le-champ avec effervescence, et l'on compare l'espace qu'il occupe avec la mesure de liquide qu'on a introduite. *Thenard* dit toutefois qu'on doit auparavant étendre celui-ci d'eau.

phosphorique, il donna pour la préparation du suroxyde d'hydrogène l'indication suivante : Le liquide mêlé d'acide chlorhydrique est saturé de nouveau par le suroxyde barytique, après quoi, pour arriver à une neutralité parfaite, on y ajoute encore de l'eau de baryte, et on le place dans de la neige ou de la glace. Il se précipite un peu de silice, que l'acide avait dissous avec le suroxyde barytique, et en même temps une petite quantité d'oxyde de fer et de manganèse. On passe alors la liqueur à travers un linge, en exprimant ce qui reste. Cette opération doit être exécutée très-promptement, sans quoi le gaz oxygène en contact avec les oxydes précipités commencerait à se dégager avec une légère effervescence. Pendant tout ce temps, la liqueur doit être maintenue à la température de la glace; et si, après la filtration, il s'est séparé encore une nouvelle quantité d'oxyde, on la filtre sur-le-champ une seconde fois. Le mieux est d'employer plusieurs filtres à la fois, afin de terminer plus promptement la filtration; mais alors il faut placer les filtres, avec les résidus, dans un morceau de toile de lin, et exprimer le liquide qui peut s'y trouver encore contenu. S'il s'y trouve beaucoup d'oxyde de manganèse, le linge s'échauffe à tel point, pendant qu'on l'exprime, qu'à peine peut-on le tenir entre les mains.

On précipite ensuite la baryte au moyen de l'acide sulfurique affaibli, en ayant soin de tenir toujours la liqueur entourée de glace. Puis on y ajoute du sulfate argentique, qui doit ne contenir ni argent métallique, ni oxyde argentique libre; le chlorure de l'acide chlorhydrique se combine avec l'argent de l'oxyde argentique, et l'acide sulfurique devenu libre reste dans la liqueur. Aussitôt que tout l'acide chlorhydrique est séparé, la liqueur, de trouble qu'elle était, s'éclaircit; on se hâte de la transvaser. Mais si l'on a mis un peu de sulfate argentique en excès, il faut précipiter l'oxyde avec soin par l'acide chlorhydrique affaibli.

Alors on filtre de nouveau la liqueur, et dès qu'elle est parfaitement limpide, qu'elle ne contient plus ni argent ni acide chlorhydrique, on la broie dans un mortier à la glace avec de l'hydrate barytique, qu'on y ajoute peu à peu, jusqu'à ce que l'acide sulfurique soit presque saturé. Aussitôt que la liqueur ne rougit plus qu'à peine le papier de tournesol, on la filtre une nouvelle fois et on exprime le précipité; le petit excès d'acide sulfurique contribue beaucoup à retenir en combinaison les parties constituantes du



suroxyde, pendant la concentration de la liqueur. Pour l'enlever, il suffit d'y ajouter une quantité exactement proportionnée d'eau de baryte.

On évapore ensuite la liqueur filtrée dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, en suivant le procédé prescrit par *Leslie* pour produire de la glace. L'eau est plus volatile que le suroxyde, qui se concentre de plus en plus par l'évaporation. Il faut avoir soin de remuer de temps en temps l'acide placé sous le récipient; car, sans cette précaution, sa surface se sature d'eau, et il n'absorbe plus de gaz aqueux. Lorsque l'évaporation a duré un certain temps, et qu'il commence à se manifester de l'effervescence dans la liqueur, on doit la retirer sur-le-champ, et, si elle est chaude, la plonger dans la glace pour la refroidir. Ordinairement alors on y trouve quelques flocons d'une substance étrangère, de la surface desquels s'élève le gaz : si on n'enlevait pas ces flocons, ils auraient pour résultat ordinaire que la liqueur s'échaufferait et se décomposerait en totalité. C'est pourquoi on décante le liquide clair de dessus le sédiment, qui souvent n'est point appréciable à la balance, et on le reporte de nouveau dans le vide, afin de continuer l'évaporation. Vers la fin il monte des bulles, qui ne crèvent pas facilement : on serait tenté de croire qu'il se dégage alors beaucoup d'oxygène, et cependant le mercure monte à peine dans l'éprouvette durant l'espace de vingt-quatre heures. A la fin il reste du suroxyde hydrique anhydre, ou du moins à peu près anhydre.

Plus tard, *Pelouze* a abrégé considérablement cette méthode de préparer le suroxyde hydrique, en employant de l'acide fluorhydrique étendu (ou bien de l'acide hydrofluosilicique) en place de l'acide chlorhydrique, pour décomposer le suroxyde barytique. Par ce moyen, la baryte se sépare sur-le-champ avec l'acide à l'état de fluorure barytique insoluble, et il ne reste que du suroxyde hydrique en dissolution dans l'eau. Après avoir saturé une suffisante quantité d'acide par le suroxyde barytique, sans discontinuer la réfrigération de la liqueur, on sépare le fluorure barytique du suroxyde hydrique qui s'est formé et qui est encore dilué, et on concentre la dissolution au moyen de la pompe pneumatique.

Le suroxyde hydrique est une liqueur sirupeuse et incolore. Il est plus pesant que l'eau; sa densité est de 1,452. Cette liqueur ne se congèle pas encore à  $-30^{\circ}$ . Elle a une saveur particulière et nauséabonde, qui ressemble un peu à celle de l'eau de blanchiment.

Appliquée sur la peau, elle y fait naître, au bout de quelques instants, une tache blanche, et excite des picotements; mais ces effets disparaissent tout à fait au bout de quelques heures, et la peau reprend alors l'aspect qu'elle avait auparavant. Cette liqueur blanchit et détruit toutes les couleurs végétales. En général, son action est si violente, qu'on a de la peine à l'observer quand on n'étend pas le suroxyde hydrique de plusieurs fois son volume d'eau.

Lorsqu'on jette du suroxyde manganique dans le suroxyde hydrique, ou qu'on fait bouillir celui-ci, il donne 445 fois son volume de gaz oxygène, le volume de tous les deux étant mesuré à la température de 14°, et à 76 centimètres de hauteur barométrique. Il est composé d'un atome ou volume d'oxygène et d'un atome d'hydrogène. Son atome, représenté par le symbole  $\text{H}_2$ , pèse 212,48. Sur 100 parties, il contient 5,87 parties d'hydrogène et 94,13 parties d'oxygène.

La plus remarquable des propriétés du suroxyde consiste en ce que, lorsqu'on le met en contact avec divers corps solides, surtout pulvérulents et principalement métalliques, comme l'or, l'argent, le platine, le palladium, le mercure, et leurs oxydes, ou avec les suroxydes des autres métaux, il se décompose avec beaucoup de violence, en donnant de l'oxygène et de l'eau. Si la liqueur est étendue d'eau, le dégagement du gaz oxygène produit une vive effervescence, et le mélange s'échauffe souvent à tel point, qu'on ne peut plus le tenir dans la main. Si le suroxyde hydrique est concentré, et qu'on en fasse tomber une goutte sur un des corps précédemment indiqués, à l'état pulvérulent, la décomposition s'effectue avec détonation, et si l'expérience a lieu dans un endroit obscur, on aperçoit une faible lueur. Si, au lieu de métaux nobles pulvérisés, on emploie leurs oxydes, l'explosion est encore plus violente; le métal se réduit, et son oxygène s'échappe avec celui du suroxyde hydrique. Cet effet a lieu même lorsque ce dernier est étendu d'eau, et que par conséquent la décomposition ne produit pas une température assez élevée pour qu'on puisse dire que l'oxyde a été réduit par là à l'état métallique.

Si le suroxyde est très-étendu d'eau, les oxydes se décomposent encore; mais une partie seulement de leur oxygène se dégage, et il reste un oxyde à un moindre degré d'oxydation. *Thenard* a

obtenu ainsi des oxydes d'or et d'argent qui paraissent avoir été inconnus jusqu'à présent.

Les métaux facilement oxydables, dont les oxydes forment des acides, opèrent également la décomposition du suroxyde hydrique; mais l'oxygène de ce dernier ne s'échappe point en pareil cas, et il se combine avec le métal, qu'il acidifie. Tel est le cas du sélénium, de l'arsenic, du tungstène et du molybdène. Les deux premiers s'oxydent avec dégagement de lumière, quand le suroxyde n'est pas très-étendu d'eau. Au contraire, ce dernier corps n'éprouve aucune altération de la part des métaux dont les oxydes forment des bases salifiables, ou de leurs oxydes.

Quelques substances animales agissent sur lui de la même manière que les métaux nobles. Telle est, par exemple, la fibrine du sang, qui en dégage l'oxygène, tandis que l'albumine n'y produit aucune altération.

J'ai déjà dit qu'une petite quantité d'acide préserve le suroxyde hydrique de la décomposition; mais les dissolutions d'alcalis la hâtent tellement, qu'il suffit du simple contact avec du verre, sans aucune addition, pour que le suroxyde brise le flacon qui le renferme. On peut, au contraire, le conserver mêlé avec de l'acide, en ayant soin de le tenir à une basse température, et certains acides, au nombre desquels on compte les acides fluorhydrique et phosphorique, ont la propriété de le conserver quand il a été étendu d'eau, et même lorsqu'on le chauffe jusqu'à le faire bouillir.

Tels sont les principaux faits que nous connaissons jusqu'à présent par les expériences extrêmement intéressantes de *Thenard* sur ce corps. *Thenard* pensa d'abord que les acides à l'aide desquels on décompose le suroxyde barytique sont suroxygénés, et il fit des efforts pour arriver à connaître ces acides oxygénés. Mais n'ayant jamais pu découvrir aucune augmentation d'oxygène dans les acides, dans une proportion quelconque, ni la moindre différence entre les sels de ces acides supposés suroxygénés et ceux des acides ordinaires, il se mit à examiner si l'oxygène ne serait point combiné avec l'eau, et il finit par réussir, après une série d'expériences pénibles et dispendieuses, à isoler le suroxyde hydrique et à en déterminer la nature.

Je me suis borné jusqu'ici à rapporter des faits, sans ajouter aucune explication ou opinion à leur égard. Maintenant je vais

essayer de les réunir sous un point de vue général, autant qu'il est possible de le faire aujourd'hui.

Le suroxyde barytique est un des suroxydes peu nombreux qui sont susceptibles de se combiner avec l'eau, et il en absorbe une telle quantité, que l'oxygène de cette eau est égal à celui que lui-même contient en excès. L'affinité puissante de la baryte pour les acides fait que, quand on la met en contact avec eux, elle se débarrasse à la fois et de l'eau et de l'excès d'oxygène, qui, déjà combinés ensemble au moment où la séparation s'opère, persistent dans cette combinaison et forment le suroxyde hydrique. Le même effet aurait lieu naturellement avec tout autre suroxyde contenant de l'eau; mais on ne l'observe point en opérant sur des suroxydes anhydres, et lorsqu'on décompose ceux-ci par un acide, l'oxygène se dégage sous la forme de gaz, ou se combine avec les éléments de l'acide, s'ils ont de l'affinité pour lui.

L'opération serait bien plus courte si on traitait le suroxyde barytique par l'acide sulfurique. Mais *Thenard* a reconnu que, dans ce cas, la plus grande partie de l'oxygène s'échappe sous forme gazeuse. C'est ce qui explique le long détour qu'on est obligé de faire pour préparer le suroxyde hydrique. Il n'y a pas plus d'avantage à séparer l'acide chlorhydrique par l'oxyde argentique, puisque cet oxyde décompose le suroxyde hydrique.

La propriété qu'a ce corps, mis en contact avec des métaux nobles ou leurs oxydes, de se résoudre en eau et en oxygène, avec dégagement de chaleur, et de réduire en même temps ces oxydes à l'état métallique, est un phénomène qu'on n'a pas encore pu expliquer jusqu'à présent. Nous n'apercevons point là d'affinité chimique qui entre en jeu; bien au contraire, nous y voyons une combinaison chimique déjà existante qui se trouve détruite, en même temps que la température s'élève quelquefois jusqu'à la production du feu. *Thenard* a émis l'opinion que ces résultats pourraient être dus à l'électricité. Quoique cette hypothèse ne soit point justifiée par les connaissances acquises jusqu'à présent sur l'électricité, cependant elle a pour elle la circonstance que tous les corps solides qui décomposent le suroxyde hydrique, quand on les met en contact avec lui, jouent le rôle d'élément électro-positif, par rapport à l'eau, dans la série électrique, et que le suroxyde n'éprouve aucune altération de la part de ceux qui sont électro-négatifs ou indifférents relativement à l'eau. Lorsqu'on ajoute

un acide soluble à la liqueur qui contient ce suroxyde, elle passe par là dans la classe des corps électronégatifs, et tombe dans un état d'indifférence électrique, ou du moins se met dans un état d'opposition électrique beaucoup plus faible à l'égard des corps solides électronégatifs, et le suroxyde hydrique reste ainsi sans se décomposer. Mais quand on mêle la liqueur avec une substance alcaline susceptible de s'y dissoudre, elle rentre alors dans la classe des corps électropositifs. L'opposition électrique entre elle et les corps plus ou moins électronégatifs qui sont en contact avec elle, devient plus prononcée, et le suroxyde est vivement décomposé, même par des corps qui jouissent de la propriété électronégative à un si faible degré, qu'ils agissent peu sur lui dans son état de pureté.

J'ai dit précédemment que ces phénomènes provenaient d'une force dont la nature nous est inconnue, et que nous avons appelée force catalytique. L'exemple qui vient d'être cité prouve que des corps électropositifs, mêlés à l'état de dissolution avec le suroxyde d'hydrogène, en amènent la décomposition, tandis que des corps électronégatifs tendent à maintenir les éléments du suroxyde d'hydrogène, et que tout le contraire paraît avoir lieu quand ces corps sont mis, sous forme solide, en contact avec le suroxyde d'hydrogène. Or, cet exemple vient encore à l'appui de notre supposition, d'après laquelle cette force catalytique dépendrait d'une influence électrique.



## OXACIDES ET OXYDES.

Nous avons vu précédemment que les combinaisons des métalloïdes avec l'oxygène sont électronégatives. C'est pour ce motif que, à un petit nombre d'exceptions près, on les appelle *acides*. Les caractères qui nous font désigner un corps oxydé sous la dénomination d'acide sont, en général, une saveur aigre et la propriété de rougir diverses couleurs végétales bleues, celles, par exemple, du tournesol et de la violette, propriété qui accompagne toujours la saveur aigre. Les acides faibles et les acides insolubles dans l'eau n'ont souvent pas cette saveur aigre, quoiqu'ils rougissent le tournesol. Les plus faibles de tous, l'acide silicique, entre autres, sont également dépourvus de cette propriété: on leur donne cependant le nom d'acides, parce qu'ils sont susceptibles de se combiner avec les oxydes des métaux électropositifs, c'est-à-dire, avec les bases salifiables, et de produire ainsi des sels; ce qui est précisément le principal caractère des acides. Mais, envisagés sous ce point de vue, les oxydes de tous les métalloïdes peuvent être considérés comme des acides, si l'on excepte seulement l'oxyde carbonique, dont on ne connaît encore aucune combinaison avec des bases salifiables. Les oxydes de nitrogène peuvent s'unir, dans certaines circonstances, avec des bases; mais, à la vérité, les combinaisons qui en résultent sont si faibles, qu'on n'a point donné le nom d'acide à ces oxydes, quoiqu'ils y eussent presque autant de droit que l'acide silicique, par exemple.

Il a été dit précédemment que plusieurs métalloïdes produisent des acides avec l'hydrogène, et que ces acides ne contiennent, par conséquent, point d'oxygène. Je les décrirai à la suite de ceux qui sont formés par l'oxygène, en les désignant sous le nom d'*hydracides*, pour les distinguer de ces derniers, qui portent le nom d'*oxacides*.

Les oxacides sont partagés en deux classes. Ceux qui ont un ra-

dical simple et ceux dont le radical est composé. A la première classe appartiennent, non-seulement tous ceux qui sont composés d'un métalloïde et d'oxygène, mais encore les degrés supérieurs d'oxydation de quelques métaux, dont la description ne sera donnée cependant qu'à l'article de ces métaux. Les acides à radical composé ont été partagés également en deux classes. La première comprend ceux dont le radical n'est dû qu'à la combinaison de deux éléments, qui sont le carbone et l'hydrogène, ou le carbone et le nitrogène. La seconde renferme ceux dont le radical contient trois éléments, qui sont ordinairement le carbone, l'hydrogène et le nitrogène. Parmi les premiers de ces acides se rangent ceux qu'on rencontre dans le règne végétal, et, parmi les autres, une grande partie de ceux qui appartiennent au règne animal. Leur histoire est donc à proprement parler du domaine de la chimie organique, à l'occasion de laquelle la plupart d'entre eux seront effectivement décrits. Mais quelques-uns sont si répandus, et d'un si fréquent usage dans les expériences de chimie, qu'on ne peut se dispenser de les connaître quand on étudie la nature inorganique, et que, sans m'inquiéter de ce qu'ils doivent leur origine à des corps organisés, j'en parlerai ici en leur qualité d'acides dont le radical est formé de combinaisons entre des métalloïdes.

Il est très-peu d'acides forts qu'on puisse isoler, c'est-à-dire se procurer dans un état tel, qu'ils ne soient combinés avec aucun autre corps. Ce n'est pas que la plupart d'entre eux ne puissent subsister à l'état libre; mais nous n'avons pas découvert les moyens de les dégager de toute combinaison. Presque tous, dans l'état où nous les faisons servir à nos expériences, contiennent une certaine quantité d'eau, dont on ne peut les priver qu'en les combinant avec un autre corps. Cette eau ne diminue en rien leurs qualités acides, parce que presque tous les autres corps la déplacent. Au contraire, elle favorise les combinaisons dans lesquelles entre l'acide; car les corps absolument exempts d'eau agissent rarement, ou même n'agissent pas du tout les uns sur les autres, à la température ordinaire de l'air. Ces acides, combinés avec de l'eau, prennent l'épithète d'*aqueux*. Pour fixer le sens de ce terme, je ferai remarquer que les acides contenant de l'eau en simple mélange sont appelés *étendus*, et qu'il n'y a que les combinaisons des bases avec l'eau, dont je parlerai plus loin, qui portent le nom d'*hydrates*. La terminaison en *ate*, dans cette dernière

dénomination, exprime que l'eau joue dans la combinaison un rôle électronégatif, tandis que dans les acides aqueux elle constitue la partie électropositive, c'est-à-dire, la base de la combinaison, de sorte que l'emploi du nom d'hydrate serait, dans ce cas, contraire aux principes de la nomenclature.

Lorsque les acides forment des sels avec les bases salifiables, ils se combinent toujours avec une quantité déterminée de base, et cette quantité dépend constamment de celle de l'oxygène qui est contenue dans la base. Ainsi, par exemple, quand on sature de l'acide sulfurique avec plusieurs bases différentes, un poids donné d'acide se combine avec une quantité de ces bases, qui varie de l'une à l'autre, mais, dans ces bases, la quantité d'oxygène qui s'y trouve contenue est la même pour toutes. Afin d'exprimer d'une manière générale la quantité de base qui sature un acide, nous choisissons celle d'oxygène, qui se trouve dans les diverses bases par lesquelles 100 parties en poids de cet acide sont saturées, et nous appelons ce nombre la *capacité de saturation* de l'acide. Par exemple, la quantité de chaque base nécessaire pour produire, avec cent parties d'acide sulfurique, un sel parfaitement saturé, ou neutre, comme on a coutume de dire, contient 19,96 parties d'oxygène : pour 100 parties d'acide nitrique, il faut 14,75 parties d'oxygène dans la base ; nous disons donc que la capacité de saturation de l'acide sulfurique est de 19,96, et celle de l'acide nitrique de 14,75. L'eau, dans les acides aqueux, suit la même loi, de manière, par exemple, que 100 parties d'acide sulfurique anhydre absorbent, pour devenir de l'acide aqueux, 22,45 parties d'eau, contenant 19,96 d'oxygène.

On a dit que l'eau jouissait particulièrement de la faculté de mettre en jeu l'affinité chimique, et que cette faculté lui appartenait avant tous les autres corps. Les expériences entreprises à cet égard viennent en effet à l'appui de cette opinion. Ainsi, les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre se condensent sur des morceaux de chaux également anhydre, sans qu'il en résulte une combinaison, et la baryte anhydre n'absorbe point le gaz acide carbonique sec, tandis qu'elle absorbe le gaz acide carbonique humide. Le concours de l'eau à la production de la combinaison est donc évident. La cause ne peut pas être démontrée expérimentalement ; mais en réfléchissant de quelle nature elle peut être, nous voyons qu'il est très-probable que lorsqu'un acide anhydre

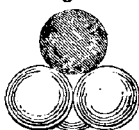


se combine avec un oxyde anhydre, les atomes de l'un des deux corps élémentaires, ou même ceux de tous les deux, doivent se grouper dans un ordre dépendant de la combinaison et différent de celui dans lequel les atomes se trouvent isolément. Les exemples suivants feront mieux comprendre mon idée. L'acide sulfurique qui est anhydre, c'est-à-dire, en dehors de tout état de combinaison, est composé de 1 atome de soufre et de 3 atomes d'oxygène. Selon toute probabilité, ces atomes se sont juxtaposés de la manière la plus simple. Mais ce mode de juxtaposition ne peut plus être le plus simple, du moment où l'acide entre en combinaison avec un autre oxyde. Lorsque, par exemple, les 3 atomes d'oxygène se trouvent groupés dans un plan, de manière à former une surface triangulaire équilatérale, l'atome de soufre se place au centre, en donnant naissance à un tétraèdre, comme le font voir les figures ci-contre 13 et 14. Supposons maintenant

Fig. 13.



Fig. 14.



que 1 atome d'acide sulfurique anhydre se combine avec 1 atome d'une base formée de 1 atome de radical et de 1 atome d'oxygène, l'ordre de juxtaposition le plus simple paraît avoir lieu quand les 4 atomes d'oxygène se réunissent tous pour constituer une surface carrée, dont le centre est occupé d'un côté par le radical de l'acide, de l'autre par le radical de la base, ce qui produit un octaèdre, comme le montre la

Fig. 15.

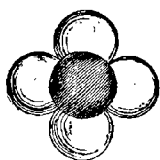


Fig. 16.

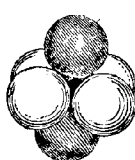


figure 15 vue par le haut, et la figure 16 vue par le côté.

Les boules ombrées représentent les atomes des radicaux, et les boules blanches ceux de l'oxygène (1). Dans ce cas donc, les atomes de l'oxygène et l'atome du radical de l'acide ont changé leur première position relative, et la nouvelle combinaison a obtenu une forme déterminée et plus compacte, sous l'influence non-seulement de la force de combinaison, mais aussi de l'ordre nouveau dans lequel les atomes des corps élémentaires se sont grou-

(1) Je prie le lecteur de ne pas considérer ces figures comme une image du mode réel de juxtaposition des atomes dans un sulfate. Les atomes pourront être groupés de cette manière ou autrement. Ces figures ont seulement pour but de rendre sensible l'expression des idées.

pés. La position relative qu'occupent les atomes dans l'acide isolé se maintient avec une certaine stabilité, qui doit être vaincue par l'affinité qu'ont entre eux l'acide et la base; mais cela ne peut avoir lieu qu'autant que ces corps se trouvent assez rapprochés l'un de l'autre, pour que l'affinité puisse être mise en jeu. Lorsqu'ils se trouvent tous deux à l'état solide, cette condition n'est remplie que par des points de contact accidentels, à partir desquels la combinaison ne peut s'étendre davantage, ou elle marche avec tant de lenteur, qu'elle ne s'accomplit qu'après un intervalle assez long; si, au contraire, l'un des deux est liquide, le contact plus intime, nécessaire pour opérer instantanément la combinaison, peut avoir lieu, et une fois que celle-ci est accomplie et la transposition des atomes achevée, des échanges peuvent s'effectuer facilement, lorsqu'une base forte vient à remplacer une autre qui l'est moins. Or, l'eau joue, à l'égard des acides, le rôle d'une base, et à l'égard des bases celui d'un acide; à toutes les températures au-dessus de zéro, l'eau est un oxyde liquide, partout présent, et offrant, pour cette raison, à l'observation de ce genre d'action, plus de facilité que tout autre. Mais il ne résulte pas de là que les autres oxydes ne jouissent pas, à l'état liquide, du même pouvoir. La propriété qui distingue l'eau, à cet égard, est celle d'être liquide à de basses températures, et de pouvoir être plus facilement substituée dans ses combinaisons que la plupart des autres oxydes. On verra plus loin que l'acide tartrique m'a fourni une occasion de citer des phénomènes intéressants, qui paraissent constater ces rapports par la voie de l'expérience.

Il existe des combinaisons d'acides et d'oxydes organiques, dans lesquelles les propriétés électronégatives de l'acide se trouvent aussi bien neutralisées que par des bases inorganiques; mais dans ces combinaisons, l'oxyde organique ne peut pas être si facilement remplacé, même par la base inorganique la plus forte, en employant la voie par laquelle les bases inorganiques s'échangent suivant leur affinité plus ou moins grande. Pour qu'un pareil échange ait lieu, le concours de la chaleur est nécessaire, et de plus, celui d'un temps déterminé plus ou moins considérable. Cela prouve que le groupement des atomes, qui, dans ce cas, produit l'état neutre, n'est pas le même que dans les combinaisons des acides avec les bases inorganiques, et que ces dernières ne peuvent, par conséquent, expulser un pareil oxyde organique, sans qu'il s'opère

un changement dans l'arrangement des atomes. La tendance des atomes à se maintenir dans la position relative une fois acquise, est alors une cause de résistance. A cette classe de composés appartiennent les combinaisons analogues aux éthers, que forment les acides avec les oxydes éthylique, méthylique, etc.

Beaucoup d'acides se combinent, soit avec des radicaux composés, soit avec les oxydes, chlorides, etc., de ces radicaux, d'une manière telle, que l'acide, au lieu d'être saturé, conserve ses propriétés acides et peut s'unir aux bases, sans se séparer, lors de la nouvelle combinaison, du corps auquel il se trouve auparavant uni, et qui entre avec lui dans la composition des sels. Un acide qui forme une pareille combinaison acquiert ordinairement des propriétés si différentes, que ni lui-même, ni ses sels, ne ressemblent à l'acide libre et aux sels de ce dernier.

Les acides qui se trouvent dans ce cas reçoivent le nom d'*acides copulés*, et le corps entré en combinaison avec l'acide est appelé *copule*.

Il faut admettre que dans la combinaison d'un acide avec une base, un point fixe et invariable de l'atome de l'acide est dirigé vers un point également fixe de la base, d'où il suit que l'atome de l'acide offre d'autres points auprès desquels ne se place jamais une base. C'est là un axiome qui résulte de la théorie électrochimique. *Mitscherlich* a émis l'opinion très-probable que d'autres corps non basiques peuvent, par suite d'une modification inconnue de la force de combinaison, occuper un ou plusieurs de ces points, avec ou sans changement de la position relative des atomes de l'acide, d'où il suit nécessairement que ces corps ne peuvent pas être déplacés par des bases, avec lesquelles l'acide entre par conséquent en combinaison, sans abandonner la copule. Celle-ci ne pourrait alors être séparée de l'acide que par une autre copule, pour laquelle l'acide aurait plus d'affinité; cependant, ce cas ne s'est pas encore présenté.

L'acide qui offre le plus d'exemples de l'état copulé, est l'acide sulfurique. Cependant, les acides phosphorique, nitrique et oxalique fournissent aussi des combinaisons semblables; et parmi les acides à radicaux composés, que nous regardons aujourd'hui comme des acides particuliers et distincts, il en est probablement beaucoup qui sont de ces acides copulés, dans lesquels la partie acide, susceptible de s'unir aux bases, est un des acides si répan-

plus dans le règne organique, par exemple, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide tartrique, etc., mais dont la qualité d'acide copulé ne peut pas être démontrée, parce qu'il n'est pas possible d'en séparer la copule, et que celle-ci renferme les mêmes éléments que l'acide lui-même.

La nature des corps qui se combinent comme copules avec les acides, varie; ils peuvent, par exemple, être composés de carbone et d'hydrogène, ou de carbone, d'hydrogène et de nitrogène, sans oxygène; ou bien, ils peuvent être des oxydes de radicaux composés, ainsi que des sulfures, oxysulfures, chlorures ou oxychlorures d'un pareil radical. Un atome de l'acide peut s'unir à un ou à plusieurs atomes de la copule; d'un autre côté, nous avons des exemples où un atome de la copule se trouve combiné avec deux atomes de l'acide.

Quelquefois il arrive, et ce cas est le plus ordinaire, qu'un acide copulé conserve sa capacité de saturation. Quelquefois aussi, cette dernière se trouve réduite de moitié. Alors une moitié de l'acide entre dans la copule sous forme de combinaison avec un oxyde organique jouant le rôle de base et ne pouvant être expulsé par de fortes bases inorganiques, qu'à l'aide d'une température élevée et après un certain espace de temps; on doit alors considérer le composé comme un sel acide d'une de ces bases, appartenant à ce mode de combinaison particulier dont je viens de parler. Dans d'autres cas enfin, la moitié de l'acide est décomposée et ses éléments entrent comme parties constituantes dans la copule. La chimie organique fournira plusieurs exemples de ce genre. Il est très-rare que dans un acide copulé la capacité de saturation se trouve accrue; et si cela arrive, la copule est elle-même un acide, qui conserve le pouvoir de saturer des bases, et augmente en apparence la capacité de saturation.

Lorsqu'on compare le nombre d'atomes d'oxygène d'un acide copulé avec les atomes de l'oxygène de la base, on trouve ordinairement que les premiers sont des multiples par un grand nombre de l'oxygène de la base, parce que les atomes d'oxygène de la copule s'ajoutent aux atomes d'oxygène de l'acide. Ainsi, lorsque 1 atome d'acide sulfurique, contenant 3 atomes d'oxygène, se trouve uni à 1 atome d'une copule contenant 5 atomes d'oxygène, l'acide copulé renferme huit fois autant d'oxygène que la base. Si l'acide sulfurique est combiné avec 2 atomes de copule,

il renferme treize fois autant d'oxygène que la base. Jusqu'à présent, l'expérience montre que 7 est le plus grand nombre d'atomes d'oxygène contenus dans 1 atome d'un acide non copulé. La présence d'un multiple plus élevé d'oxygène dans l'acide d'un sel neutre doit donc faire supposer l'existence d'un acide copulé, quoique l'état actuel de nos connaissances ne nous permette de considérer une pareille supposition que comme très-probable, et qui mérite qu'on l'examine par des expériences ultérieures, soit pour la confirmer, soit pour la réfuter.

Maintenant je vais décrire les combinaisons de chaque métal-loïde avec l'oxygène, en commençant par celle qui contient le plus d'oxygène, parce qu'à un petit nombre d'exceptions près, c'est celle-là qui se présente le plus souvent.

## ACIDES A RADICAL SIMPLE.

### I. ACIDES DU SOUFRE.

Le soufre forme, avec l'oxygène, un grand nombre d'acides; en faisant l'histoire du soufre, j'en ai cité cinq, auxquels s'est joint depuis lors un sixième. Ces acides ne peuvent pas être désignés suivant le principe de nomenclature adopté pour les combinaisons d'un radical avec différentes proportions d'oxygène; car ce principe n'est applicable qu'aux cas où le nombre d'atomes du radical reste invariable, ce qui n'arrive pas pour les nombreux acides du soufre. Pour donner une idée claire de leur composition relative, je les rangerai dans quatre classes, d'après le nombre d'atomes de soufre contenus dans un atome des acides, qui appartiennent à la même classe, et je proposerai pour chaque classe un nom qui exprime le nombre d'atomes du radical. Par des raisons faciles à concevoir, je me servirai, pour exprimer le radical, d'un mot autrefois très-usité en chimie, et tiré du grec *θειον*, soufre, et j'y ajouterai les particules grecques désignant un, deux, trois et quatre, ou le nombre d'atomes de soufre contenus dans les acides. D'après cela, nous distinguerons des acides monothioniques, dithioniques, trithioniques et tétrathioniques. Les deux premières classes, comprenant chacune deux acides; les deux dernières, reposant sur des affinités très-faibles, ne renferment chacune qu'un seul acide. La composition de ces acides se rapproche de celle des matières organiques.

A. *Acides ne contenant que 1 atome de soufre : acides monothioniques.*

1. *Acide sulfurique.*

L'acide sulfurique, non moins remarquable par l'énergie de ses affinités, à l'égard desquelles il surpasse tous les autres, à très-peu d'exceptions près, que par la fréquence de l'emploi qu'on en fait dans les manufactures et les arts, était déjà connu des anciens. On le trouve dans la nature, à l'état isolé, quoique fort rarement, dans les amas d'eau voisins des volcans. Mais il se rencontre très-souvent combiné avec d'autres oxydes, et formant des sulfates, tels que le gypse, l'alun, le vitriol, et plusieurs autres.

Nous avons vu précédemment que le soufre, en brûlant dans l'air ou dans le gaz oxygène, ne peut s'acidifier au delà du degré de l'acide sulfureux. On ne peut, par conséquent, obtenir immédiatement l'acide sulfurique par la combustion directe du soufre. Cependant, l'on a trouvé que l'acide sulfureux, produit par la combustion, peut se convertir en acide sulfurique aux dépens de l'air, lorsqu'on fait arriver un mélange de gaz acide sulfureux et d'air, à une température élevée, en contact avec de l'éponge de platine ou avec toute autre espèce de platine très-divisé. *Peregrine Phillips*, qui a le premier fait cette observation, en a déduit une méthode pour préparer l'acide sulfurique sur une grande échelle. D'après cette méthode, on brûle du soufre, ou bien de la pyrite sulfureuse, combinaison de soufre et de fer généralement répandue, et, au moyen d'une machine pneumatique, on fait passer le gaz acide sulfureux, produit par ce moyen et mêlé avec un excès d'air, à travers un tube de porcelaine ou de métal, chauffé et rempli d'éponge de platine ou de fils de platine déliés et pelotonnés. Les vapeurs d'acide sulfurique qui se produisent et qui se trouvent mêlées avec du gaz nitrogène, sont conduites à travers un vase élevé et étroit, doublé intérieurement de plomb et contenant des morceaux de quartz maintenus constamment humides par un filet d'eau qu'on introduit par en haut et qui se divise sur un disque de plomb percé de trous à la manière d'un crible. On repompe l'eau acidulée qui s'écoule, et on l'entretient dans cette circulation jusqu'à ce qu'elle contienne assez d'acide pour qu'on puisse la concentrer de la manière qui sera décrite plus loin. — Cette mé-

thode n'a pas encore été expérimentée suffisamment pour qu'il soit possible de rien affirmer sur les avantages de son application en grand. Cependant, elle est si remarquable sous le rapport scientifique, qu'elle mérite d'être mentionnée ici. Je vais maintenant décrire avec plus de détail les méthodes qu'on a employées jusqu'ici et dont on se sert ordinairement pour préparer l'acide sulfurique.

On le prépare de deux manières; et, suivant qu'on emploie l'une ou l'autre méthode, on obtient deux modifications particulières, qui sont connues dans le commerce sous les noms d'*acide sulfurique de Saxe*, et d'*acide sulfurique d'Angleterre*. On prépare le premier par la distillation du vitriol de fer grillé, et l'autre par la combustion du soufre.

L'*acide sulfurique de Saxe* tire son nom de ce qu'on le fabrique en différents endroits de la Saxe, à Goslar et à Nordhausen; du nom de cette dernière localité on l'appelle aussi *acide sulfurique de Nordhausen*. Pour l'obtenir, on commence par chauffer le vitriol de fer dans un fourneau à calcination, ce qui lui fait perdre une grande partie de son eau de cristallisation, en même temps que l'oxyde ferreux se convertit en oxyde ferrique, aux dépens de l'air. On l'introduit ensuite dans des cornues ou de larges vases cylindriques en grès, et on l'y chauffe lentement jusqu'au rouge blanc. L'acide sulfurique abandonne alors l'oxyde ferrique, et se rassemble dans un récipient en verre ou en grès, adapté à la cornue. On continue l'opération jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'acide.

L'acide obtenu de cette manière est foncé en couleur. Sa densité est de 1,89 jusqu'à 1,9. Mis en contact avec l'air, il répand une fumée blanche. Cette propriété dépend de ce qu'il contient deux modifications de l'acide sulfurique, dont l'une est très-volatile et tend à se dégager dans l'air, mais qui, lorsqu'elle rencontre des vapeurs aqueuses, est condensée par elles et donne naissance à une fumée visible. Cette modification est de l'acide sulfurique anhydre, c'est-à-dire exempt de toute combinaison. L'autre, au contraire, est de l'acide sulfurique aqueux, dont l'eau provient en partie de celle que le vitriol conservait encore après la calcination, et en partie de celle qu'il a attirée de l'air avant d'être distillé.

*Acide sulfurique anhydre.* On l'obtient en chauffant doucement celui de Nordhausen dans une cornue garnie d'un récipient propre et bien sec, qu'on a soin de tenir froid. Il faut employer une cha-

leur très-douce, et le mieux est d'opérer sur un bain de sable. Au commencement, on voit une fumée sortir du bec de la cornue et tomber dans le récipient. Cette fumée est produite par l'humidité de l'air du récipient. Il coule ensuite des gouttes limpides, qui, lorsqu'on maintient la température du récipient au-dessous de  $+18$  degrés, se prennent en une masse de petits cristaux incolores. *Dœbereiner* et *Magnus* ont trouvé que l'acide sulfurique anhydre se produit également lorsque, après avoir bien desséché un mélange composé de 2 volumes de gaz acide sulfureux et de un volume de gaz oxygène ou 5 volumes d'air atmosphérique, on le fait passer à travers un tube de porcelaine ou de verre, chauffé jusqu'à  $300^{\circ}$  environ et rempli d'éponge de platine, pour le recueillir dans un récipient qu'on maintient à une basse température. L'acide sulfurique ainsi produit se condense facilement dans le récipient.

L'acide sulfurique anhydre cristallisé ressemble à de l'asbeste; il est tenace et difficile à couper. On peut le rouler entre les doigts, comme de la cire, sans qu'il les attaque. Exposé à l'air, il répand une fumée très-épaisse, opaque, et d'odeur acide. Au-dessus de  $+18$  degrés, il reste liquide, et à  $+20$  degrés sa densité est de 1,97, selon *Bussy*. Lorsqu'une fois il est solidifié, on ne peut pas le fondre sans prendre des précautions particulières, parce que la température à laquelle il se volatilise est si peu supérieure à celle qu'il exige pour entrer en fusion, que la masse se trouve souvent lancée hors du vase. La meilleure manière de l'obtenir liquide consiste à le mettre dans un flacon bien bouché, et à le laisser dans un endroit dont la température soit de  $+25$  degrés; il s'y liquéfie peu à peu. A une température un peu plus élevée, qui n'a pas encore été déterminée, mais qui ne passe probablement pas beaucoup  $30^{\circ}$ , il entre en ébullition et passe à l'état de gaz incolore. Ce gaz est formé de 1 volume de soufre gazeux et de 3 volumes d'oxygène, réduits par la condensation, de 4 à 2 volumes. Sa densité, calculée d'après cela, est  $\approx 2,7694$ ; par l'expérience, *Mitscherlich* l'a trouvée  $\approx 3,01$ ; mais il croit lui-même que ce nombre est un peu trop élevé. L'acide sulfurique est composé de :

	En centièmes.	En atomes.
Soufre. ....	40,14	1
Oxygène. ....	59,86	3

Son poids atomique est  $\approx 301,165$ ; sa formule  $\approx \text{SO}^3$  ou  $\ddot{\text{S}} \cdot \text{Sa}$



capacité de saturation eségale au tiers de son oxygène, ou de 19,953. C'est le plus fort de tous les acides.

Ni le gaz, ni l'acide cristallisé n'altèrent la couleur du papier de tournesol qu'on a fait sécher, de manière à lui enlever toute trace d'humidité hygroscopique. Ce phénomène ne tient pas cependant à ce que l'acide est dépourvu de la propriété de rougir le papier de tournesol, mais à ce qu'il est rare qu'une action chimique s'exerce entre des corps exempts d'eau, ainsi que nous l'avons montré plus haut. Du phosphore mis en contact avec l'acide sulfurique anhydre s'enflamme au bout de quelques instants, et brûle à ses dépens, en répandant une épaisse fumée; de l'acide phosphorique anhydre et du soufre réduit se déposent sur les parois internes du vase. L'acide sulfurique anhydre se combine avec le soufre et produit des composés bruns, verts et bleus, de chacun desquels je parlerai plus bas. Il se combine aussi avec l'iode, d'après les expériences de *Wach*, et donne ainsi une masse brune et visqueuse, qui, avec plus d'acide, environ dix parties de ce dernier pour une d'iode, devient d'un beau vert et prend la forme cristalline. Cette masse se liquéfie à  $+30$  degrés. L'addition d'une petite quantité d'iode rend la liqueur verte d'un bleu foncé. On peut séparer l'acide sulfurique de l'iode par la distillation, sans que celui-ci semble s'oxyder aux dépens de l'acide. Lorsqu'on fait passer de l'acide sulfurique anhydre à l'état gazeux au travers d'un tube de porcelaine rouge, il se décompose en gaz oxygène et en gaz acide sulfureux, dont les volumes sont dans les proportions de 1 à 2. Si l'on fait chauffer de la chaux ou de la baryte caustique dans le gaz de cet acide, elle s'enflamme et brûle pendant quelques instants; le gaz acide est absorbé, et les produits sont du sulfate calcique ou du sulfate barytique.

L'acide sulfurique anhydre a tant d'affinité pour l'eau, que quand on le verse en petite quantité dans ce liquide, il se produit un bruit semblable à celui que causerait l'immersion d'un fer rouge, à cause de la chaleur dégagée par la combinaison. Si l'on mêle quelques gros de cet acide avec la quantité d'eau précisément suffisante pour former de l'acide aqueux, la combinaison s'opère avec dégagement de lumière; l'acide est tout à coup converti en vapeurs, et le vaisseau se brise avec explosion. Le produit de l'opération est de l'acide sulfurique aqueux, et il ne se forme aucun gaz permanent. Cet acide aqueux est le même qui reste dans la

cornue après qu'on a distillé l'acide anhydre, ou qui se forme quand l'acide fumant, ayant eu occasion d'attirer l'humidité atmosphérique, a perdu ainsi la faculté de répandre des vapeurs.

L'acide sulfurique de Nordhausen de bonne qualité peut fournir près du quart de son poids d'acide sulfurique anhydre; mais il est de qualité variable, suivant que le vitriol a été plus ou moins bien préparé à la distillation. Cet acide a un emploi particulier, pour lequel l'acide aqueux ne présente pas les mêmes avantages; il sert à dissoudre l'indigo, pour l'espèce de teinture sur laine qu'on appelle bleu de Saxe. Il coûte plus cher que l'acide d'Angleterre, parce que les frais de fabrication sont plus considérables. On commence depuis peu à le préparer, en recevant les vapeurs du vitriol, qu'on calcine, dans de l'acide sulfurique que l'on a mis préalablement dans le récipient. Mais il est clair qu'on n'obtient, de cette manière, que de l'acide sulfurique de Saxe, étendu d'acide anglais.

Lorsqu'on n'a pas d'acide de Saxe à sa disposition pour préparer l'acide sulfurique anhydre, on peut se procurer ce dernier en distillant des sulfates qui laissent échapper facilement leur acide: mais ceux-là seuls peuvent en fournir; car lorsqu'une température fort élevée est nécessaire pour dégager l'acide sulfurique, il se convertit en gaz acide sulfureux et en gaz oxygène. Les sulfates qu'on emploie avec le plus d'avantage pour parvenir à ce résultat, sont le sursulfate sodique et le sulfate ferrique. En général, on peut employer tous les sulfates anhydres, qui, soumis à la distillation, abandonnent l'acide sulfurique à une température qui n'est pas assez élevée pour décomposer l'acide en gaz acide sulfureux et en gaz oxygène. A cet effet, on mêle trois parties de sulfate sodique récemment rougi au feu, et par conséquent anhydre, avec deux parties d'acide sulfurique aqueux ou anglais concentré, et l'on chauffe ce mélange dans un creuset couvert, jusqu'à ce que, au rouge naissant, l'ébullition occasionnée par le dégagement de l'eau ait cessé. On laisse alors refroidir la masse, on la concasse, et on l'introduit de suite dans une cornue de porcelaine, où on la distille à la chaleur rouge; l'acide qui passe est reçu dans un récipient en verre entouré de glace. Cet acide se solidifie dans le récipient, et a ordinairement une couleur foncée, mais qui paraît être purement accidentelle et tenir à de la poussière décomposée. Il est presque aussi avantageux de se servir du sulfate ferrique; et voici

quel est alors le procédé auquel on a recours : on mêle, dans un creuset, de l'oxyde ferrique (*colcothar vitrioli*) bien pulvérisé avec de l'acide sulfurique anglais concentré, de manière à former une bouillie peu épaisse, que l'on fait chauffer doucement; l'acide et l'oxyde se combinent en une masse saline, que l'on maintient ensuite à la température précisément suffisante pour chasser l'acide sulfurique en excès, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs. La chaleur ne doit point être poussée jusqu'à faire rougir le creuset. On laisse alors refroidir le sel, on le casse en morceaux, et on l'introduit dans une cornue de porcelaine, qu'on laisse exposée à la chaleur rouge, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfurique. On assure que cet acide peut être obtenu également, et avec beaucoup de facilité, au moyen du sulfate antimonique, sel dont la préparation à l'état anhydre n'offre pas beaucoup de difficultés. Mais c'est surtout le sulfate platinique qui a été recommandé à cet effet. Ce moyen est surtout avantageux en ce que le platine métallique provenant de la décomposition du sel exerce une action catalytique, en vertu de laquelle les éléments de l'acide restent combinés ou se réunissent de nouveau, s'ils étaient séparés.

L'acide préparé de l'une ou de l'autre de ces manières, n'est pas parfaitement exempt d'eau. Il est probable que l'acide anhydre ne peut pas se maintenir à la température nécessaire pour chasser l'acide, sans la présence d'une certaine quantité d'acide aqueux. Par la condensation de l'acide anhydre et de l'acide aqueux, on obtient une combinaison de 1 atome d'acide aqueux avec 1 atome d'acide anhydre, ou, si l'on veut, de 1 atome d'eau et de 2 atomes d'acide sulfurique  $= \text{H}\ddot{\text{S}}-\ddot{\text{S}}$  ou  $\text{H}\ddot{\text{S}}_2$ . La même combinaison est produite quand on introduit dans un flacon sec 5 parties d'acide sulfurique anhydre et 6 parties d'acide anglais concentré, et qu'on fait fondre le mélange à une douce chaleur. Par le refroidissement, le composé prend alors une forme cristalline. Lorsqu'on a employé un petit excès d'acide sulfurique anglais, la combinaison se solidifie sous forme de cristaux à faces régulières, que l'on peut séparer de l'acide liquide par la décantation. Ces cristaux sont lamelleux et cassants, et diffèrent par conséquent beaucoup des cristaux asbestiformes que donne l'acide anhydre; ils appartiennent donc à une combinaison particulière déterminée. Lorsqu'on distille cette combinaison à une douce chaleur, elle se

décompose, en donnant de l'acide sulfurique anhydre, qui passe dans le récipient, et en laissant de l'acide aqueux ordinaire dans la cornue.

L'acide sulfurique anhydre était connu longtemps avant qu'on sût précisément de quelle nature il est. *Fourcroy*, qui paraît avoir imaginé quelquefois des faits à l'appui de ses théories, le donnait pour une combinaison d'acide sulfurique et sulfureux, par la réunion desquels il prétendait l'avoir obtenu. On se contenta de cette explication jusqu'au moment où *Bucholz* reconnut qu'elle était fautive, en essayant, pour préparer une dissolution d'indigo, la méthode suivant laquelle *Fourcroy* avait dit qu'on pouvait se procurer l'acide en question. *Vogel*, de Baireuth, démontra ensuite, par des expériences bien faites, que la portion fumante de l'acide de Saxe, unie avec de l'eau, donne de l'acide sulfurique ordinaire, et que, combinée avec des bases salifiables, elle produit aussi des sulfates ordinaires. Quoique ses expériences fissent connaître la nature de l'acide fumant, de manière à ne plus laisser de doute, cependant il n'en tira pas la conclusion qui en découle naturellement, mais se laissant entraîner par les idées de *Winterl*, il attribua la différence entre cet acide et l'acide ordinaire à quelque chose que *Winterl* appelait un plus haut degré de *spiritualisation* de l'acide fumant. Plus tard, *Dæbereiner* fit voir que l'acide fumant donne, avec les bases, la même quantité de sel qu'il devait fournir d'après le calcul, en le considérant comme anhydre. Dix ans après, en 1823, lorsque la question était parfaitement résolue, la Société de pharmacie de Paris en fit le sujet d'un concours, dont le résultat fut un travail de *Bussy*, fort bon à la vérité, mais qui, au fond, n'apprit rien qu'on ne sût déjà.

L'acide sulfurique aqueux ou l'acide sulfurique anglais est ainsi nommé, parce que ce fut en Angleterre qu'on imagina la méthode de le préparer, et qu'on la pratiqua d'abord en grand (1), quoiqu'on se serve aujourd'hui dans tous les pays du même procédé pour l'obtenir. Cet acide est produit par la combustion du soufre aux dépens de l'air. Mais comme le soufre, en brûlant, ne s'oxyde pas au delà du degré qui constitue l'acide sulfureux, on doit avoir soin qu'il se dégage en même temps un corps capable de déterminer cet acide sulfureux à se convertir en acide sulfurique. Or,

(1) La première chambre de plomb fut établie en Écosse par *Roebuck*.

le gaz oxyde nitrique est un corps de cette espèce. Lorsqu'il entre en contact avec l'air, il se convertit, aux dépens de celui-ci, en acide nitreux, qui, combiné avec l'humidité de l'air, produit des vapeurs d'acide nitreux aqueux. Le gaz acide sulfureux, condensé par ces vapeurs, enlève à l'acide nitreux, et l'oxygène dont il a besoin pour passer à l'état d'acide sulfurique, et l'eau nécessaire pour convertir celui-ci en acide sulfurique aqueux; quant à l'acide nitreux, il repasse à l'état de gaz oxyde nitrique, qui exerce ensuite la même action sur de nouvelles quantités de gaz acide sulfureux et d'air humide. Dans ces derniers temps, on a commencé à employer, pour la fabrication de l'acide sulfurique, la pyrite sulfureuse, composé naturel, formé de 1 atome de fer et 2 atomes de soufre; par la calcination, cette pyrite fournit de l'acide sulfureux. A Goslar, on se sert de l'acide sulfureux qui se forme pendant le grillage des sulfures dont on veut extraire les métaux. Mais l'acide sulfurique ainsi obtenu est ordinairement rendu impur par différentes substances minérales volatilisées.

L'opération s'exécute dans des chambres garnies de lames de plomb en dedans, et sur le sol desquelles on verse de l'eau jusqu'à la hauteur de quelques pouces, pour entretenir constamment l'air au maximum d'humidité. On brûle le soufre, soit sur une plaque, dans l'intérieur même de la chambre, soit dans un four placé en-dessous, et dont la cheminée aboutit dans cette chambre. La formation du gaz oxyde nitrique ou de l'acide nitreux est la partie la plus dispendieuse et la plus difficile de l'opération; aussi a-t-on essayé divers procédés pour parvenir à l'exécuter avec le moins de frais possible. La méthode la plus simple et la plus usitée consiste à mêler le soufre avec  $\frac{1}{12}$  jusqu'à  $\frac{1}{9}$  de nitre grossièrement concassé; une partie de ce soufre brûle aux dépens du salpêtre, et produit de l'acide sulfurique, qui se combine avec la potasse du nitre; cette portion de soufre est perdue, car elle reste sur la plaque, ou dans le four, à l'état de sulfate potassique. Mais de la décomposition de l'acide nitrique du salpêtre résulte du gaz oxyde nitrique, qui, mêlé avec le gaz acide sulfureux, se répand dans l'air humide de la chambre, au milieu duquel l'acide sulfureux passe à ce degré supérieur d'oxydation dont j'ai parlé. *Humphry Davy* a démontré que quand l'air est entièrement exempt d'humidité, les deux gaz n'agissent point l'un sur l'autre: le gaz oxyde nitrique se convertit bien en acide nitreux, mais le gaz acide sul-

fureux ne décompose celui-ci que quand il survient de l'eau ; en sorte que c'est l'affinité de l'acide sulfureux pour l'oxygène, jointe à celle de l'acide sulfurique pour l'eau, qui détermine la décomposition de l'acide nitreux. L'acide sulfurique produit se condense sur-le-champ en gouttelettes, qui tombent dans l'eau dont le sol de la chambre est couvert, et la rendent acide. Lorsque tout l'oxygène de l'air a été consumé, il reste un mélange de gaz oxyde nitrique et de nitrogène, qu'il faut faire sortir de la chambre, le nitrogène avec lequel le gaz oxyde nitrique se trouve mêlé ne permettant pas qu'on tire parti de ce dernier. Aussitôt que l'air de la chambre est renouvelé, on reprend l'opération.

Quelquefois on se sert de deux chambres oblongues, placées à la suite l'une de l'autre, et dans lesquelles l'air, le gaz acide sulfureux et le gaz acide nitreux arrivent ensemble, formant un courant uniforme, entretenu par celui qui résulte de la combustion du soufre. Lorsque l'air sort de la dernière pièce, il est totalement dépouillé d'acide sulfurique, dont l'eau des chambres s'est emparée.

Quand le gaz oxyde nitrique est obtenu par la combustion du soufre aux dépens du nitre, il paraît que beaucoup de salpêtre subit une décomposition, de laquelle résulte du nitrogène ; car il arrive souvent que le résultat varie, quoiqu'on emploie les mêmes matériaux, et que la quantité du nitre qu'on consomme est plus considérable que celle qu'il faut pour produire la quantité de gaz oxyde nitrique nécessaire à la formation rapide de l'acide sulfurique. C'est pourquoi on a essayé diverses autres manières de produire du gaz oxyde nitrique ou de l'acide nitreux. Par exemple, après avoir dépouillé du vitriol de fer de la plus grande partie de son eau de cristallisation, sans le porter à un plus haut degré d'oxydation, on le mêle avec du salpêtre, on introduit le mélange dans un vase cylindrique en fonte, dont la grandeur varie suivant celle de la chambre, et l'on en dégage l'acide nitrique par l'application du feu. De l'échange qui a lieu entre les principes constituants des deux sels, résulte du nitrate ferreux, qui subit sur-le-champ une décomposition, ayant pour effet de convertir l'oxyde ferreux en oxyde ferrique, et de réduire une grande partie de l'acide nitrique en gaz oxyde nitrique et acide nitreux, qui passent dans la chambre. Afin que l'acide nitreux ne se condense pas sur-le-champ, et avant d'avoir pu se répandre d'une manière à peu

près uniforme dans le mélange de gaz acide sulfureux et d'air atmosphérique qui remplissait la chambre auparavant, on ne met point d'eau dans celle-ci ; mais lorsque les gaz s'y sont bien mêlés ensemble, ce qui demande quelques heures, on y fait passer une quantité déterminée de vapeur aqueuse, provenant d'une petite chaudière à vapeur, dans laquelle l'eau doit bouillir avec beaucoup de violence, pour que les vapeurs puissent se répandre rapidement partout. Au bout de quelques instants, on entend l'acide sulfurique tomber sous forme de gouttes dans la chambre. Une autre manière d'obtenir le gaz oxyde nitrique destiné à cet usage, consiste à faire bouillir de la mélasse, ou sirop de sucre brun, dans une cornue de verre, avec de l'acide nitrique ordinaire (eau-forte), et à conduire le gaz oxyde nitrique qui se dégage ainsi dans la chambre, par le moyen d'un tuyau ; il se forme dans la cornue, par la décomposition du sucre, de l'acide oxalique, qui est lui-même un article de commerce, et qui compense les frais causés par l'eau-forte et la mélasse.

Le mélange d'acide sulfurique et d'eau qui se trouve sur le sol de la chambre de plomb, devient de plus en plus chargé d'acide par les progrès de l'opération, et acquiert ainsi une densité de plus en plus considérable. Lorsque cette densité est arrivée à 1,35 ou 1,45, on le fait couler dans une chaudière en plomb, où on l'évapore jusqu'à ce que sa densité soit à peu près de 1,75. En effet, l'eau étant plus volatile que l'acide aqueux, elle se réduit en vapeur, pendant que celui-ci reste. Mais, pour enlever toute l'eau qu'on peut soustraire de cette manière, il faut une température supérieure à celle que le plomb est susceptible de supporter ; de sorte qu'on fait passer l'acide dans de grandes cornues de verre ou dans des alambics de platine, et là on continue à le chauffer jusqu'à ce qu'il ne fournisse plus d'eau. Cette eau est faiblement acidule, et on la conserve pour arroser le sol des chambres de plomb. Lorsque l'acide est concentré, on le laisse refroidir, puis on le verse dans de grandes bouteilles en verre ou en faïence, appelées *dames-jeannes*, qu'on ferme avec des bouchons de faïence soudés avec du soufre fondu, puis ficelés, pour empêcher que le soufre ne se détache. Ces vases sont entourés de paille, et renfermés un à un dans des paniers ; car quand ils viennent à se casser, l'acide qui s'en écoule détruit tout ce qu'il touche.

L'acide sulfurique préparé de cette manière, et qu'on trouve dans le commerce sous le nom d'acide sulfurique d'Angleterre, est de l'*acide aqueux*, dépouillé de toute l'eau en excès, et qui doit avoir une densité de 1,85, à la température de + 12 degrés. Cependant, il contient diverses matières étrangères, provenant de l'eau dont on arrose le sol des chambres, du sulfate plombique enlevé à la garniture de celle-ci, et du sursulfate potassique, qui est dû à ce que, pendant la combustion du soufre avec le salpêtre, il y a des parcelles de sels projetées à droite ou à gauche, ou entraînées par la vapeur. Ces impuretés s'élèvent quelquefois à 2  $\frac{1}{2}$  et jusqu'à 3 pour cent du poids de l'acide. Un acide sulfurique contenant du sel potassique peut être amené par l'ébullition à une densité de 1,9, qui indique alors un acide fort impur. L'acide de Saxe contient un peu de sulfate calcaïque et de sulfate ferrique.

Souvent l'acide sulfurique contient d'autres impuretés, qui le rendent impropre à certains usages, par exemple, de l'acide nitrique, ou de l'oxyde nitrique et de l'acide arsénieux. L'élimination de l'acide ou de l'oxyde nitrique offre de grandes difficultés, parce qu'il accompagne l'acide sulfurique pendant sa distillation, mais de telle manière que la quantité d'oxyde nitrique augmente sans cesse dans le résidu. Cependant, *Pelouze* a trouvé un procédé très-simple, qui permet d'en débarrasser l'acide sulfurique. A cet effet, on mêle l'acide concentré avec deux ou trois millièmes de son poids de sulfate ammonique, et on le chauffe ensuite jusqu'à une température voisine du point d'ébullition. Dès que la chaleur s'est élevée à + 160°, l'ammoniaque décompose l'acide ou l'oxyde nitrique; l'hydrogène de l'ammoniaque s'oxyde aux dépens de l'acide ou de l'oxyde nitrique, et passe à l'état d'eau, et le nitrogène de l'acide ou de l'oxyde nitrique, ainsi que le nitrogène de l'ammoniaque, se dégagent sous forme de gaz. Il reste ensuite dans l'acide sulfurique un peu de sulfate ammonique qui avait été mis en excès, mais qui n'offre aucun inconvénient dans l'emploi de l'acide. En parlant du gaz oxyde nitrique, je décrirai le procédé par lequel on découvre, à l'aide du sulfate ferreux, des traces d'un oxyde nitrogéné contenu dans l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique préparé avec du soufre impur ou par la calcination de sulfures, contient en mélange de l'acide arsénieux et de l'acide sélénieux, de l'oxyde stannique, et quelquefois même



de l'oxyde mercurique. Il est très-important de le débarrasser de ces matières, qui entreraient dans la plupart des produits à la préparation desquels l'acide sulfurique est employé. A cet effet, on étend celui-ci d'un poids égal d'eau; le plomb enlevé aux chambres par voie de dissolution, se précipite alors en majeure partie. On fait ensuite arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans la liqueur, et quand celle-ci en est saturée, on ferme le vase et on le laisse pendant vingt-quatre heures en repos. Par ce moyen, les métaux sont précipités à l'état de sulfures. Quand l'acide s'est éclairci, on le décante et on le fait bouillir, tant pour le débarrasser du gaz sulfide hydrique et de l'acide sulfureux, qui a pu se former, que pour le concentrer, si c'est nécessaire.

L'acide sulfurique dont on veut se servir en chimie doit être distillé. Les corps non volatils qu'il renferme, c'est-à-dire, le sulfate plombique, le bisulfate potassique, le petit excès de sulfate ammonique, employé pour l'expulsion de l'oxyde nitrique, etc., restent alors dans la cornue. Mais cette opération est difficile à exécuter, parce qu'elle exige une température fort élevée, et qu'à mesure que l'acide passe, les matières tenues en dissolution se précipitent au fond du vase; d'où résulte une ébullition par soubresauts, qui fait éclater la cornue, ou qui en brise le col, avec le récipient, une masse de vapeurs chaudes se trouvant chassée violemment à chaque secousse. On peut néanmoins obvier à ces inconvénients, en ayant soin de ne pas chauffer le fond de la cornue, et n'appliquant la chaleur que sur les côtés et la partie supérieure, précaution au moyen de laquelle la distillation se fait avec promptitude et sûreté. Quant aux détails de l'opération, je les exposerai dans l'Appendice, à l'article *Distillation*. *Gay-Lussac* prescrit de mettre dans la cornue un fil de platine roulé en spirale, le long duquel l'acide se convertit en vapeurs; mais cet effet ne dure pas longtemps, et dès que le sulfate plombique s'est précipité, on voit reparaître l'ébullition saccadée, avec le danger de perdre tant les vaisseaux que l'acide. En général, le plus sûr moyen est de débarrasser l'acide, avant de le distiller, à l'aide du gaz sulfide hydrique, de toutes les substances métalliques qu'il renferme, de le concentrer ensuite par l'évaporation dans un vase ouvert, d'y ajouter un peu de sulfate ammonique, et de le soumettre à la distillation dans un bain de sable, où l'ébullition a lieu sans secousses et sans le danger des soubresauts. Sans doute ce

moyen est un peu long, mais on obtient un produit dont on peut garantir la pureté.

L'acide sulfurique de 1,85 densité est un liquide limpide, incolore et oléagineux, qu'on appelait autrefois *huile de vitriol*, ou *acide vitriolique*. Il appartient à la classe des liquides les moins volatils, et n'entre en ébullition qu'à  $+ 326$  degrés. A cet égard, il faut faire remarquer qu'un acide qui contient plus d'eau, c'est-à-dire, qui a une densité moins considérable, bout à une température d'autant plus basse qu'il contient plus d'eau, et qu'alors il s'en dégage seulement des vapeurs aqueuses; tandis que, dans l'ébullition de l'acide concentré, c'est l'acide lui-même qui se vaporise. Le gaz produit pendant l'ébullition se condense aisément en une fumée épaisse, blanche et pesante, qui a une odeur acide et qui excite la toux. L'acide fumant de Nordhausen se prend, à  $- 12$  degrés, en une masse composée de petites aiguilles cristallines. L'acide aqueux ordinaire ne se solidifie qu'à  $- 34$  degrés, et donne alors souvent des prismes réguliers à six pans et aplatis.

Il est composé de 1 atome d'acide sulfurique et de 1 atome d'eau; son poids atomique est  $= 613,644$ , et il renferme, sur 100 parties, 81,67 d'acide sulfurique et 18,33 d'eau.

L'acide sulfurique a tant d'affinité pour l'eau, que quand on le conserve dans des vaisseaux mal bouchés, il attire l'humidité de l'air; ce qui fait qu'il augmente de poids et de volume, mais en perdant de sa concentration. Quand on le mêle avec de l'eau, il se dégage tant de chaleur, qu'on est obligé de prendre des précautions pour opérer le mélange; sans quoi une partie de la liqueur se trouve lancée hors du vase avec explosion, ou bien le vase lui-même, s'il est de verre, se casse. Il ne faut jamais verser l'eau dans l'acide, mais ce dernier dans l'eau. Le mieux est d'imprimer un mouvement gyrotoire à l'eau, et de verser l'acide, par un petit filet, au milieu du tourbillon; de cette manière, la combinaison des deux corps ne se fait pas le long des parois du vase, mais au milieu du liquide, et l'acide concentré n'a pas le temps de se précipiter au fond. On est aussi dans l'usage d'ajouter l'acide à l'eau par petites quantités à la fois, et de remuer pendant quelque temps le mélange après chaque addition.

Quand on mêle une partie de neige avec quatre d'acide sulfurique concentré à zéro, la température du mélange s'élève à  $+ 100$  degrés. Si l'on fait ensuite refroidir ce mélange jusqu'à

zéro, et qu'on y ajoute trois fois autant de neige, il en résulte vingt à vingt-cinq degrés de froid. Ce phénomène tient à ce que, dans le premier cas, l'acide forme avec l'eau, comme eau de cristallisation, une combinaison qui, comme toutes les combinaisons chimiques, est accompagnée d'un dégagement de calorique; tandis qu'ensuite, lorsqu'on ajoute de la neige à l'acide refroidi, cette neige est dissoute par l'acide liquide, et lui enlève la chaleur dont elle a besoin pour se liquéfier, absolument comme il arrive toutes les fois que des sels se dissolvent dans l'eau.

Lorsqu'on mêle de l'acide sulfurique avec de l'eau, le volume du mélange, après le refroidissement, est plus petit que ne l'était auparavant celui des deux substances prises collectivement. Parties égales d'acide et d'eau, mêlées ensemble et ramenées à leur température première, perdent  $\frac{29}{1000}$ , ou environ trois pour cent de leur volume primitif. Cette condensation a été regardée d'abord comme la cause du dégagement de chaleur qui a lieu pendant le mélange de l'acide avec l'eau. On ne peut disconvenir qu'elle ne contribue effectivement un peu à l'élévation de la température. Cependant l'expérience a prouvé depuis, que celle-ci est due, à proprement parler, à la combinaison chimique de l'acide aqueux avec une nouvelle quantité d'eau, et l'on a trouvé ensuite qu'il y a des liquides qui dégagent de la chaleur quand on les mêle ensemble, quoique le mélange, après avoir été convenablement refroidi, occupe plus de volume que les liqueurs n'en avaient auparavant. C'est ce qui arrive, par exemple, à l'esprit-de-vin et à l'eau, quand on les mêle en certaines proportions. Lorsque l'acide sulfurique s'échauffe pendant le mélange, il se forme des combinaisons particulières et déterminées : ainsi, par exemple, quand, à un acide pesant 1,85, on ajoute une fois autant d'eau qu'il en contenait auparavant, c'est-à-dire, quand on mêle ensemble 18,5 parties d'eau et 100 d'acide, celui-ci s'échauffe beaucoup; sa température étant redescendue à +16 degrés, il a une densité de 1,78, et à +4 degrés il donne des cristaux qui se maintiennent à toutes les températures inférieures à +4 degrés. Si l'on ajoute un peu moins d'eau, de manière qu'une partie de l'acide reste liquide, on obtient des cristaux très-réguliers, de dessus lesquels on peut décanter l'acide liquide. L'acide cristallisé peut être considéré comme un acide sulfurique aqueux avec de l'eau de cristallisation. Lorsqu'à 100 parties d'acide aqueux on en ajoute 37

d'eau, la plus grande diminution dans le volume des deux corps a lieu par suite de leur combinaison, et il y a alors une égale quantité d'oxygène dans l'acide et dans l'eau. On voit, d'après la condensation, qu'il s'opère là une combinaison chimique, quoique le composé ne puisse plus être obtenu par la cristallisation, attendu qu'il est liquide à la température ordinaire de l'air. En conséquence, l'acide sulfurique paraît pouvoir se combiner chimiquement avec l'eau dans quatre proportions différentes, qui sont entre elles comme 1, 2, 4 et 6. La première constitue les cristaux lamelleux dans l'acide sulfurique fumant; la seconde est l'acide sulfurique aqueux ordinaire  $= \text{H}\ddot{\text{S}}\ddot{\text{S}}$ ; la troisième est celui qui pèse 1,78, et qui est susceptible de cristalliser  $= \text{H}^2\ddot{\text{S}}\ddot{\text{S}}$ ; enfin, la quatrième est celle qui pèse 1,632, et dans laquelle l'acide et l'eau contiennent tous deux une même quantité d'oxygène  $= \text{H}^3\ddot{\text{S}}\ddot{\text{S}}$ .

*Hess* a cherché à déterminer les quantités relatives de chaleur qui se dégagent quand 1 atome d'acide sulfurique se combine avec 1, 2, 3, etc., atomes d'eau. Le résultat de ses expériences est que ces quantités de chaleur sont des multiples fixes de la chaleur qui est développée, quand on mêle avec plus d'eau la combinaison de 1 atome d'acide sulfurique avec 6 atomes d'eau  $= \text{H}^6\ddot{\text{S}}\ddot{\text{S}}$ . En admettant que cette quantité soit  $= 1,0$ , la chaleur mise en liberté, quand on étend d'eau  $\text{H}^2\ddot{\text{S}}\ddot{\text{S}}$ , est  $= 2,0$ , celle produite par  $\text{H}^3\ddot{\text{S}}\ddot{\text{S}}$   $= 3,0$ , celle développée par  $\text{H}\ddot{\text{S}}\ddot{\text{S}}$   $= 5,0$ , et celle que dégage l'acide anhydre,  $\ddot{\text{S}}\ddot{\text{S}}$ ,  $= 13,0$ .

La table suivante, dressée par *Dalton*, indique combien d'acide sulfurique pur se trouve dans l'acide étendu, à divers degrés de densité. La troisième colonne marque le point d'ébullition du mélange aux degrés de *Fahrenheit*, que je n'ai point réduits, afin d'éviter les fractions.

DENSITÉ.	QUANTITÉ d'acide pour cent.	POINT d'ébullition.	DENSITÉ.	QUANTITÉ d'acide pour cent.	POINT d'ébullition.
1,850	81	620°	1,769	67	422°
1,849	80	605	1,757	66	410
1,848	79	590	1,744	65	400
1,847	78	575	1,730	64	391
1,845	77	560	1,715	63	382
1,842	76	545	1,699	62	374
1,838	75	530	1,684	61	367
1,833	74	515	1,670	60	360
1,827	73	501	1,650	58,6	350
1,819	72	487	1,520	50	290
1,810	71	473	1,408	40	260
1,801	70	460	1,300	30	240
1,791	69	447	1,200	20	224
1,780	68	435	1,100	10	218

*Dalton* fait remarquer à cette occasion que la différence de densité entre l'acide contenant 81 pour cent d'acide pur et celui qui en contient seulement 68, est trop faible pour qu'on puisse déterminer bien exactement la quantité d'acide anhydre pour cent, et que par conséquent il est plus certain d'observer le point d'ébullition, ou de chercher combien il faut d'eau pour étendre l'acide jusqu'à la densité de 1,78.

*Ure* a établi la table suivante, sur les données de laquelle on peut compter, pour estimer la quantité d'acide aqueux et d'acide anhydre que l'acide sulfurique ordinaire contient à diverses densités.

ACIDE aqueux.	DENSITÉ.	ACIDE anhydre.	ACIDE aqueux.	DENSITÉ.	ACIDE anhydre.
100	1,8485	81,54	90	1,8115	73,39
99	1,8475	80,72	89	1,8043	72,57
98	1,8460	79,90	88	1,7962	71,75
97	1,8439	79,09	87	1,7870	70,94
96	1,8410	78,28	86	1,7774	70,12
95	1,8376	77,40	85	1,7673	69,31
94	1,8336	76,65	84	1,7570	68,49
93	1,8290	75,83	83	1,7465	67,68
92	1,8233	75,02	82	1,7360	66,86
91	1,8179	74,20	81	1,7245	66,05

ACIDE aqueux.	DENSITÉ.	ACIDE anhydre.	ACIDE aqueux.	DENSITÉ.	ACIDE anhydre.
80	1,7120	65,23	40	1,2999	32,61
79	1,6993	64,42	39	1,2913	31,80
78	1,6870	63,60	38	1,2826	30,98
77	1,6750	62,78	37	1,2740	30,17
76	1,6630	61,97	36	1,2654	29,35
75	1,6520	61,15	35	1,2572	28,54
74	1,6415	60,34	34	1,2490	27,72
73	1,6321	59,55	33	1,2409	26,91
72	1,6204	58,71	32	1,2334	26,09
71	1,6090	57,89	31	1,2260	25,28
70	1,5975	57,08	30	1,2184	24,46
69	1,5868	56,26	29	1,2108	23,65
68	1,5760	55,45	28	1,2032	22,83
67	1,5648	54,63	27	1,1956	22,01
66	1,5503	53,82	26	1,1876	21,20
65	1,5390	53,00	25	1,1792	20,38
64	1,5280	52,18	24	1,1706	19,57
63	1,5170	51,37	23	1,1626	18,75
62	1,5066	50,55	22	1,1549	17,94
61	1,4960	49,74	21	1,1480	17,12
60	1,4860	48,92	20	1,1410	16,31
59	1,4060	48,11	19	1,1330	15,49
58	1,4860	47,29	18	1,1246	14,68
57	1,4560	46,58	17	1,1165	13,86
56	1,4460	45,68	16	1,1090	13,05
55	1,4360	44,85	15	1,1019	12,23
54	1,4265	44,03	14	1,0953	11,41
53	1,4170	43,22	13	1,0887	10,60
52	1,4073	42,40	12	1,0809	9,78
51	1,3977	41,58	11	1,0743	8,97
50	1,3884	40,77	10	1,0682	8,15
49	1,3788	39,95	9	1,0614	7,34
48	1,3697	39,14	8	1,0544	6,52
47	1,3612	38,32	7	1,0477	5,71
46	1,3530	37,51	6	1,0405	4,89
45	1,3440	36,69	5	1,0336	4,08
44	1,3345	35,88	4	1,0268	3,26
43	1,3255	35,06	3	1,0206	2,446
42	1,3165	34,25	2	1,0140	1,63
41	1,3080	33,43	1	1,0074	0,8154

Cette table est calculée pour la température de  $+15\frac{1}{2}$  degrés, et *Ure* recommande d'observer exactement l'état du thermomètre toutes les fois qu'on pèse l'acide, parce que six degrés changent

sa densité d'environ 0,005, et que de l'acide concentré qui pèse 1,848 à  $+ 15 \frac{1}{2}$  degrés, n'a plus qu'une densité de 1,772 à  $+ 100$  degrés.

L'acide sulfurique concentré oxyde, à l'aide de la chaleur, les métalloïdes et les métaux, en se réduisant à l'état d'acide sulfureux, qui se dégage sous forme de gaz. Dans la plupart des cas, le corps oxydé se combine avec une portion d'acide non décomposé, et la nouvelle combinaison, qui d'ordinaire est insoluble dans l'acide concentré, se dépose à l'état solide. Si l'acide est étendu de plus de son poids d'eau; il n'oxyde que les métaux qui décomposent l'eau, et qui s'unissent alors à l'oxygène de cette dernière, en dégageant du gaz hydrogène et en donnant naissance à un sulfate qui est dissous par l'acide étendu.

L'acide sulfurique expulse d'autres acides de leurs combinaisons avec les bases, à des températures inférieures au point d'ébullition de l'acide sulfurique. Mais il est lui-même déplacé, à des températures de beaucoup supérieures à son point d'ébullition, par des acides beaucoup plus faibles, mais fixes, et cet effet est considérablement facilité quand l'acide est entouré d'une atmosphère chargée de vapeur aqueuse, avec laquelle il produit de l'acide sulfureux aqueux. Sans cela il exige, pour être expulsé, une température beaucoup plus élevée, à laquelle il se transforme en acide sulfureux et en gaz oxygène.

L'acide sulfurique concentré agit en général sur les corps d'origine organique, en les dissolvant. Il produit aux doigts qui en sont mouillés la sensation d'un corps savonneux, ce qui provient de ce que l'acide dissout la surface de l'épiderme et lui communique ainsi un poli qu'elle n'avait pas auparavant. En lavant de suite les doigts, de manière à enlever l'acide, on trouve l'épiderme plus mince qu'il ne l'était auparavant, et par la dessiccation il devient brun, dur et ridé. A la longue, il est remplacé par un nouvel épiderme. Lorsque l'acide agit plus longtemps sur la peau, l'épiderme se trouve dissous totalement, le point attaqué devient douloureux et se transforme en un ulcère qui suppure, et guérit en laissant une cicatrice. L'acide sulfurique concentré qu'on avale, dissout les membranes de l'œsophage et de l'estomac, et occasionne ainsi une mort certaine. L'acide étendu qui tombe sur les vêtements ou sur la peau nue, n'y produit d'abord aucune altération sensible; mais peu à peu l'eau se vaporise et laisse l'acide

à l'état concentré, de sorte que la peau devient douloureuse au point touché par l'acide, et qu'il se forme sur les vêtements un magma mou, qui se détache, et laisse un trou à bords tranchés.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid un grand nombre de substances organiques, sans en changer la composition. Celles qui sont insolubles dans l'eau se précipitent quand on verse l'acide goutte à goutte dans l'eau. D'autres matières organiques sont décomposées par l'acide sulfurique, sans que la composition de celui-ci soit altérée. La solution se colore d'abord en jaune, puis en brun, enfin en noir. En raison de la tendance qu'a l'acide à se combiner avec l'eau, il se produit de l'eau aux dépens des parties constituantes du corps dissous ; et à mesure que cette réaction fait des progrès, il se forme en proportion croissante un corps brun ou noir, qui colore la liqueur et qui est précipité par l'eau. Dans plusieurs circonstances on obtient ainsi des combinaisons particulières du corps dissous avec l'acide, qui ne peuvent être séparées ni par l'eau, ni par les bases. D'ordinaire, il se forme alors un acide sulfurique copulé. On découvre facilement s'il en est ainsi, en étendant l'acide d'eau, en filtrant la liqueur, pour la séparer du précipité qui a pu se former, et en la saturant par le carbonate calcique, barytique ou plombique. La partie non copulée de l'acide s'unit alors à ces bases, de manière à donner naissance à un sel insoluble, qui se précipite, tandis que la partie copulée forme avec elles un sel soluble. Le carbonate calcique est le réactif qui, dans ce cas, mérite d'être préféré, car quelques-uns de ces acides copulés donnent, avec la baryte ou avec l'oxyde plombique, des sels très-peu solubles. Pendant la production d'un acide sulfurique copulé, il arrive, la plupart du temps, que l'acide dissout d'abord le corps organique et se combine avec lui sous forme de simple dissolution, d'où le corps dissous peut être entièrement séparé par l'eau ou par une base, quand on emploie celles-ci immédiatement après que la dissolution s'est opérée. Mais une réaction entre les éléments a lieu au bout de dix à douze heures, à la température ordinaire de l'air, et après une demi-heure ou une heure, à l'aide d'une douce chaleur ; une partie de l'acide sulfurique se trouve alors combinée avec une copule et convertie en acide sulfurique copulé. En même temps, il y a ordinairement formation d'eau, dont l'hydrogène, et quelquefois aussi l'oxygène, proviennent du corps organique. Parfois c'est l'acide qui fournit l'oxygène, tandis



que le reste de l'atome d'acide décomposé entre, comme partie constituante, dans la copule; et dans ce cas, la capacité de saturation de l'acide sulfurique se trouve réduite à moitié, ainsi que je l'ai dit plus haut. L'acide sulfurique étendu ne produit aucun acide copulé. Pour qu'un de ces derniers prenne naissance, il faut que l'acide ne contienne qu'un atome d'eau, ou qu'il soit tout à fait anhydre, et ce dernier cas est assez fréquent. Plusieurs corps qui ne donnent point d'acide sulfurique copulé avec l'acide à un atome d'eau, produisent un acide sulfurique copulé avec l'acide anhydre.

L'acide sulfurique étendu exerce sur les corps organiques avec lesquels on le fait longtemps bouillir, une action catalytique, à laquelle l'affinité de l'acide pour un des corps produits prend quelquefois part; mais d'autres fois il semble qu'elle n'y entre pour rien.

Lorsqu'on chauffe doucement la dissolution d'un corps organique dans l'acide sulfurique concentré, l'acide ne tarde pas à se décomposer et à dégager du gaz acide sulfureux seul ou mêlé de gaz acide carbonique. Si la quantité du corps dissous est faible, la décomposition s'étend au point où tout le carbone se trouve transformé en acide carbonique, et tout l'hydrogène en eau, et l'acide, qui avait pris une couleur foncée, redevient alors incolore. Lorsque le corps organique contient du nitrogène, ce dernier forme, avec une portion de l'hydrogène, de l'ammoniaque qui reste dans la liqueur en combinaison avec l'acide. On a tiré parti de cette circonstance pour rendre limpide et incolore l'acide sulfurique coloré par des substances organiques qui s'y trouvent mêlées.

L'acide sulfurique est d'un usage beaucoup plus répandu qu'aucun autre produit chimique. On s'en sert de tant de manières, qu'il n'est pas possible d'énumérer ici tous les cas dans lesquels on l'emploie. On s'en sert aussi en médecine, dans le traitement intérieur des maladies; mais alors il doit être débarrassé avec le plus grand soin de l'arsenic et du plomb qu'il peut contenir.

*Combinaisons de l'acide sulfurique avec les corps inorganiques qui n'appartiennent pas à la classe des sulfates.*

*Acide sulfurique et soufre.* Le soufre forme, avec l'acide sulfu-

rique anhydre, des combinaisons dans lesquelles il ne paraît être qu'à l'état de dissolution, et ne partage en aucune manière l'oxygène avec l'acide. Une partie de soufre et cinq parties d'acide sulfurique anhydre forment un liquide brun et transparent; sept parties d'acide donnent une liqueur verte, et dix parties d'acide une liqueur bleue, douée de la propriété de colorer en bleu une grande quantité d'acide sulfurique fumant. Mais ces combinaisons se décomposent avec dégagement d'acide sulfureux, qui se condense et passe à l'état d'acide liquide, lorsque le vase est fermé. L'eau les décompose instantanément; il se dépose du soufre et il se dégage de l'acide sulfureux, absolument comme cela arrive pour l'acide hyposulfureux. *Vogel*, à Baïreuth, a découvert ces combinaisons en faisant des recherches sur la nature de l'acide sulfurique fumant. *Schweigger* a trouvé que lorsqu'on met du soufre dans le récipient dans lequel on reçoit l'acide anhydre distillé, et qu'on ferme hermétiquement les jointures après que la majeure partie de l'air a été expulsée de l'appareil par la chaleur, l'acide anhydre abandonne, à la fin de l'opération, pendant le refroidissement, le soufre, avec lequel il s'était combiné dans le récipient, et remonte vers l'acide aqueux resté dans la cornue et duquel il a été séparé par la distillation. Ce fait semble réfuter l'idée d'après laquelle la combinaison brune de soufre et d'acide sulfurique pourrait être considérée comme un oxyde du soufre.

*Acide sulfurique et chlorure sulfurique.* Il existe une classe nombreuse de composés, découverts depuis peu d'années, dans lesquels un acide se trouve combiné avec le chlorure du radical de l'acide. Ainsi qu'on le verra plus bas, les opinions des chimistes ont été très-partagées sur la composition rationnelle de ces combinaisons. La plupart d'entre elles sont anhydres, et l'eau les décompose de telle manière, que le radical du chlorure se transforme, avec l'oxygène de l'eau, en un acide, tandis que le chlore s'unit à l'hydrogène et passe à l'état d'acide chlorhydrique. Toutefois, il est des cas où le chlorure n'occupe pas, par rapport à l'acide, la place d'une base; alors l'acide reçoit le chlorure comme une copule, en conservant la propriété de se combiner avec des bases, sans que le chlorure s'en sépare.

Il n'est pas aisé d'établir pour ces combinaisons une nomenclature qui soit à la fois bien faite et commode. Nous pouvons les désigner par le nom général d'*aci-chlorides*, composé d'acide et

de chlorure, et appeler *aci-chlorures* les combinaisons du chlorure moins chloruré avec un moindre degré d'acidification. Ces combinaisons peuvent se former en différentes proportions : un atome d'acide peut se combiner avec plusieurs atomes de chlorure, ou réciproquement un atome de chlorure avec plusieurs atomes d'acide, et ces composés doivent être distingués les uns des autres par le nom qu'on leur donne. A cet effet, nous poserons un nom de nombre devant celui de l'élément qui entre pour plusieurs atomes dans la combinaison, et nous dirons, par exemple, *biaci-chlorure*, *triaci-chlorure*, etc., quand le composé renfermera deux ou trois atomes d'acide sur un atome de chlorure, et *aci-bichlorure*, *aci-trichlorure*, etc., quand un atome d'acide se trouve combiné avec deux, trois, etc., atomes de chlorure.

Le soufre donne deux combinaisons semblables jusqu'à présent connues : l'une contient 1 atome de chlorure sur 2 atomes d'acide, et l'autre 1 atome de chlorure sur 5 atomes d'acide. J'ai déjà dit, en décrivant les combinaisons du soufre avec le chlore, que le chlorure sulfurique et le chlorure sulfureux ne pouvaient être obtenus à l'état isolé, mais seulement à l'état de combinaison.

Le *biaci-chlorure sulfurique* a été découvert par *Regnault*. On l'obtient en mêlant du gaz acide sulfureux, dans un ballon de verre, avec un volume de chlore égal au sien, ou mieux encore avec un volume un peu plus fort, et en exposant le mélange pendant longtemps à l'influence directe des rayons solaires. L'action a lieu si lentement, qu'elle ne s'accomplit qu'au bout de plusieurs semaines. Pendant cette action, le chlore se combine avec un tiers du soufre du gaz acide sulfureux, et passe ainsi à l'état de chlorure sulfurique, lequel s'unit à l'acide sulfurique anhydre, produit par le reste du mélange. La combinaison se condense en un liquide oléagineux, qui contient en dissolution un peu du chlore gazeux excédant, dont on peut la séparer facilement en l'agitant avec du mercure et en la distillant. Si l'on n'emploie pas un excès de chlore, la combinaison s'opère encore plus difficilement.

Un moyen d'obtenir plus promptement ce *biaci-chlorure*, consiste à faire arriver dans un ballon rempli de chlore gazeux, un mélange également exempt d'eau, de gaz élayé (gaz carbure dihydrique, HC, p. 282) et de gaz acide sulfureux. Les gaz se condensent alors l'un l'autre, et l'on obtient un mélange de chlorure élayique (éther chloré) et de *biaci-chlorure sulfurique*, corps qui

ne peuvent cependant être séparés complètement, parce qu'ils jouissent presque du même degré de volatilité et sont dissous par les mêmes menstrues.

Le biaci-chlorure sulfurique est un liquide incolore très-mobile, d'une odeur piquante et suffocante. A  $+20^{\circ}$ , sa densité est  $\approx 1,659$ . Il bout à une température voisine de  $+77^{\circ}$ . A l'état de gaz, sa densité est, d'après les expériences de *Regnault*,  $\approx 4,665$ . Si ce gaz est formé de 1 volume de gaz acide sulfureux et de 1 volume de chlore gazeux, réduits par la condensation de 2 à 1 volume, il pèse 4,65714. Le calcul donne le même résultat, quand on le considère comme étant composé de 2 volumes d'acide sulfurique gazeiforme et de 1 volume de chlorure sulfurique, formant, sans se condenser, 3 volumes de biaci-chlorure sulfurique (1). Il contient par conséquent :

	Centièmes.	Atomes.
Soufre.....	23,84	3
Chlore.....	52,45	6
Oxygène.....	23,71	6

et son poids atomique est  $\approx 2531,45$ . D'après cela, il est formé de 1 atome de chlorure sulfurique et de 2 atomes d'acide sulfurique  $\approx \text{S} \text{Cl}^2 + 2\ddot{\text{S}}$ , et renferme, sur 100 parties, 60,405 de chlorure sulfurique et 39,595 parties d'acide.

On peut le distiller sur la baryte et la chaux anhydres, sans qu'il soit altéré. Mais lorsqu'on chauffe ces terres dans le gaz du biaci-chlorure sulfurique, elles se combinent avec lui avec dégagement de lumière et production de trois atomes d'un sulfate et de trois atomes d'un chlorure du radical de ces terres. L'eau transforme le biaci-chlorure sulfurique exactement en 3 atomes d'acide sulfurique et 3 équivalents d'acide chlorhydrique. Il s'unit à l'alcool

(1) Voici ce calcul :

1 volume de soufre gazeux.....	$\approx 2,22322$
6 volumes de chlore gazeux.....	$\approx 14,64204$
	$16,86526$
ce qui fait 2 volumes de chlorure sulfurique gazeux, dont la densité est égale à la moitié de ce nombre.....	$\approx 8,43263$
2 volumes d'acide sulfurique.....	$\approx 5,53880$
	$13,97143$

nombre dont le tiers est  $\approx 4,65714$ .

avec un dégagement de chaleur si fort, que chaque goutte qu'on y fait tomber produit un bruit semblable à celui qu'occasionne un fer rouge plongé dans de l'eau. Dans ce cas, l'aci-chloride est également décomposé en acide sulfurique et en acide chlorhydrique, lesquels réagissent sur les parties constituantes de l'alcool. Il se dissout aussi dans l'éther, dont il change la composition, quoique plus difficilement que celle de l'alcool.

*Quinquaci-chloride sulfurique.* Cette combinaison a été découverte par *H. Rose*, qui a fait connaître les deux modes de préparation suivants :

*a.* On fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans du chlorure sulfureux  $S^2Cl$ , et on les y condense, en entourant le chlorure d'un mélange de glace et de sel marin, de sorte que la température se trouve constamment au-dessous de zéro. Le chlorure devient d'abord brun; puis il reprend ensuite sa couleur jaune. On continue à y faire arriver de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que cet acide commence à se déposer sous forme solide. On a alors une combinaison de 5 atomes d'acide sulfurique anhydre avec 2 atomes de chlorure sulfureux. Aussitôt qu'on retire cette combinaison du mélange frigorifique, elle commence à se décomposer; il se développe du gaz acide sulfureux, pendant que le soufre du chlorure s'oxyde aux dépens de l'acide sulfurique, et, à une température de  $+10^{\circ}$ , cette réaction est si violente, qu'elle produit comme un bouillonnement. Quand il ne se dégage plus de gaz, la masse supporte, sans s'altérer, une chaleur de  $+100^{\circ}$ , si toutefois on n'a pas, dès le commencement de l'expérience, fait arriver trop peu d'acide sulfurique; car dans ce cas il distille déjà à  $+40^{\circ}$  du chlorure sulfureux. Si l'on a, au contraire, employé un excès d'acide sulfurique, c'est celui-ci qui distillera; mais il n'aura passé entièrement que quand la température s'est élevée à  $+100^{\circ}$ . On chauffe alors la combinaison dans un appareil distillatoire, dans lequel elle bout à  $+145^{\circ}$ , point d'ébullition qu'elle conserve jusqu'à la fin. Le produit de la distillation est du quinquaci-chloride sulfurique.

*b.* On mêle du chlorure sulfurique,  $S^2Cl$ , avec une portion suffisante d'acide sulfurique fumant de Saxe. Si le chlorure sulfurique contient en mélange du chlorure sulfureux, celui-ci est décomposé en chlorure sulfurique et en soufre, qui se dépose. En soumettant ensuite le mélange à la distillation, il passe d'abord de l'acide sul-

fureux à l'état de gaz, puis de l'acide sulfurique anhydre, et enfin du quinquaci-chloride. Ce qui reste dans la cornue est de l'acide sulfurique aqueux, dont une petite portion passe avec l'aci-chloride, que l'on rectifie avec précaution, pour enlever l'acide sulfurique.

Le quinquaci-chloride sulfurique est un liquide oléagineux, incolore et peu mobile, qui ressemble, par son aspect, à l'acide sulfurique concentré. Il fume à l'air, quoique moins fortement que l'acide sulfurique anhydre. Il possède une odeur particulière, qui n'a rien d'analogue avec celle de l'acide sulfurique ou de l'acide sulfureux. Sa densité est, à  $+ 16^{\circ}$ ,  $= 1,818$ ; il entre en ébullition à  $+ 145^{\circ}$ ; et à l'état gazeux sa densité est, d'après la pesée de *H. Rose*,  $= 4,481$ . Il se dissout dans l'eau, en se décomposant, et fournissant 1 atome d'aci-chloride, 6 atomes d'acide sulfurique, et 3 équivalents d'acide chlorhydrique. En saturant la liqueur acide par la baryte, on obtient une quantité de sulfate barytique qui est à celle du chlorure barytique dans un rapport tel, que le nombre d'atomes du premier sel est double de celui du dernier, ce qui met de suite en évidence la composition de cet aci-chloride. Avec l'alcool et l'éther il se comporte comme le biaci-chloride.

Il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Soufre.....	29,91 .....	6
Chlore.....	32,91 .....	6
Oxygène.....	37,18 .....	15

et son poids atomique est  $= 4034,94$ . Il est formé de 1 atome de chlorure sulfurique et de 5 atomes d'acide sulfurique; de là sa formule  $= \text{SCl}^1 + 5\ddot{\text{S}}$ . Sous forme gazeuse, il contient 5 volumes d'acide sulfurique gazeiforme et 1 volume de chlorure gazeux, réduits par la condensation de 6 volumes à 5 volumes, c'est-à-dire, au volume de l'acide. La densité de son gaz, calculée d'après cela, est  $= 4,456$ .

On a longtemps agité la question de savoir comment on devait considérer la composition de ces combinaisons d'un radical avec l'oxygène, et en même temps avec un corps halogène. La première combinaison de cette espèce fut découverte et examinée par *H. Rose*; c'était le biaci-chloride chromique. Ensuite on en découvrit plusieurs autres, contenant des radicaux simples ou composés. Dès le commencement, *Rose* émit sur leur composition l'opinion que nous avons adoptée ici, et qui fut plus tard com-

battue par *Dumas*. Ce chimiste émit l'idée que lorsque, dans une combinaison, un élément était substitué par un autre élément, sans que, du reste, la nature du composé soit changée, l'élément qui se substitue joue le rôle de celui qui est remplacé. Il donna à cette théorie le nom de *métalepsie*. D'après cette manière de voir, on admet que 1 atome d'oxygène peut être substitué non-seulement par 1 équivalent de chlore, mais aussi par l'atome ou l'équivalent d'un corps composé, par exemple, par 2 atomes de nitrogène, combinés avec 4 atomes d'oxygène (vapeur nitreuse de *Dumas*), par 1 atome d'acide sulfureux, par 1 atome d'oxyde carbonique, etc. Cette hypothèse si peu probable a eu du succès auprès de beaucoup de chimistes de notre temps; et en l'appliquant aux aci-chlorides, on a considéré le biaci-chloride sulfurique comme un acide sulfurique, dans lequel 1 atome d'oxygène se trouvait remplacé par 1 équivalent de chlore =  $\text{SO}^2\text{Cl}$ . Mais cette manière de voir est en contradiction avec elle-même; car dans cet acide sulfurique le chlore ne joue en aucune manière le rôle de l'oxygène. En effet, cet acide ne se combine ni avec l'eau, ni avec les bases, sans donner lieu aux phénomènes qui doivent se produire quand un chlorure au maximum de chloruration est mis en contact avec ces substances, c'est-à-dire, que cet acide donne lieu à la formation d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, ou d'un sulfate et d'un chlorure. De plus, cette théorie n'est applicable qu'aux cas où 1 atome de chlorure au maximum s'unit à 2 atomes d'acide; mais dans ce qui précède, nous avons vu un cas où le chlorure est combiné avec 5 atomes d'acide, et plus loin nous verrons qu'il existe une combinaison dans laquelle ces deux corps se trouvent encore dans un autre rapport atomique. Enfin, la manière de voir suivant laquelle *Rose* considère ces composés est confirmée aussi par le fait, que dans cette espèce de combinaisons le chlorure même du radical peut être remplacé par des chlorures d'autres radicaux, tant électro-positifs qu'électronégatifs. Nous ferons connaître des combinaisons dans lesquelles le chlorure chromique, par exemple, se trouve remplacé dans le biaci-chlorure chromique par un nombre égal d'atomes d'autres chlorures, ainsi que des combinaisons de l'acide sulfurique anhydre avec d'autres chlorures. Je parlerai de ces différents composés en faisant l'histoire des sels; mais dès à présent leur existence doit nous prouver que l'idée d'un acide sulfu-

rique dans lequel 1 atome d'oxygène est remplacé par 1 équivalent de chlore, n'a aucun fondement.

Jusqu'à présent on n'a découvert aucune combinaison correspondante du *brôme*.

Le *biaci-iodide sulfurique* prend naissance, suivant *Lyon Playfair*, quand on mêle du sulfite plombique sec avec de l'iode, et qu'on soumet le tout à la distillation. L'iode se combine tant avec le plomb, en chassant l'oxygène de l'oxyde plombique et formant de l'iodure plombique, qu'avec le soufre de l'acide sulfureux, tandis que du biaci-iodide sulfurique est produit et passe à la distillation. Ce dernier contient en dissolution un petit excès d'iode, dont on peut le débarrasser en l'agitant avec du mercure et en le distillant. On l'obtient aussi en dissolvant de l'iode, jusqu'à saturation, dans l'esprit de bois anhydre, en faisant arriver dans la solution du gaz acide sulfureux, jusqu'à ce qu'elle soit devenue incolore, en éloignant l'esprit de bois par la distillation et en desséchant le résidu dans le vide, sur de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que les dernières portions d'esprit de bois en soient séparées.

Le biaci-iodide est un liquide incolore, oléagineux; d'une saveur acide extrêmement mordante. Appliqué sur la peau, il y fait naître des ulcères difficiles à guérir. Il dissout le soufre en se colorant en jaune, et ce soufre passe avec lui à la distillation. Du reste, cette combinaison a été peu examinée.

L'acide sulfurique anhydre entre en combinaison avec quelques oxysels, qui sont décomposés par l'acide aqueux, par exemple, avec le nitre. Cette espèce de combinaisons sera décrite à l'article *Sels*:

## 2. *Acide sulfureux.*

Lorsque du soufre brûle à l'air, il se forme un gaz acide particulier, d'odeur suffocante, qu'on appelle gaz *acide sulfureux*.

On peut préparer l'acide sulfureux de différentes manières, tant par la voie humide que par la voie sèche. Pour l'avoir parfaitement pur, il faut le préparer par la première voie, en dissolvant dans l'acide sulfurique concentré un des métaux qui n'ont pas le pouvoir de décomposer l'eau. Parmi eux, le cuivre est le moins coûteux. Mais quelquefois on est dans le cas d'oxyder de l'antimoine ou du mercure pour d'autres usages, aux dépens de l'acide sulfurique, et alors on peut tirer parti de l'acide sulfureux qui se dégage.



Lorsqu'il s'agit d'employer le cuivre, on prend des feuilles minces de ce métal, coupées en bandes étroites, ou bien du fil ou de la tournure de cuivre, on les introduit dans un matras de verre, on y verse de l'acide sulfurique, et on ferme l'ouverture du matras avec un bouchon muni d'un tube recourbé, propre à conduire le gaz. Le matras est chauffé au bain de sable, et le gaz acide sulfureux, dès qu'il a chassé l'air de l'appareil, est recueilli sur le mercure, l'eau ne pouvant servir à cet usage, à cause de la grande solubilité du gaz dans ce liquide.

Par la voie sèche, on peut le préparer en mêlant 5 parties de manganèse en poudre fine (suroxyde de manganèse naturel) avec 4 parties de soufre également en poudre fine, ou bien 5 parties d'oxyde cuivrique avec 3 parties de soufre, et en chauffant le mélange dans une cornue munie d'un tube de dégagement. Le soufre s'oxyde alors aux dépens de l'oxyde métallique, et le métal reste dans la cornue à l'état de sulfure. Il faut se garder d'employer un excès de soufre, et avoir soin de ne pas trop chauffer le mélange, sans quoi on obtient un gaz qui est chargé de vapeurs de soufre, et dépose du soufre sur le vase dans lequel on le recueille.

Pour préparer ce gaz en grand, par exemple pour la préparation des sulfites alcalins, on brûle du soufre dans un cylindre en terre cuite, qu'on expose à une douce chaleur, et on conduit le gaz au moyen d'un appareil aspirateur (*voyez* cet article dans le dernier volume), à travers la liqueur. Par suite de l'aspiration que produit cet appareil, il s'établit un courant d'air qui entre d'abord dans le cylindre dans lequel l'oxygène de l'air se transforme, par la combustion du soufre, en gaz acide sulfureux, et passe ensuite dans la liqueur alcaline qui absorbe l'acide sulfureux, de sorte qu'il n'arrive dans l'appareil aspirateur que du gaz nitrogène et du gaz acide carbonique expulsé du carbonate alcalin par l'acide sulfureux.

Une autre manière très-avantageuse de fabriquer ce gaz pour les mêmes usages, consiste à mêler du charbon de bois sec et concassé, dans une cornue, avec une quantité d'acide sulfurique concentré, suffisante pour que le mélange forme une masse humide et cohérente, mais non fluide; en donnant à la masse le plus de consistance possible, on a pour objet de prévenir son débordement pendant que les gaz se dégagent. On chauffe doucement la cornue dans un bain de sable. Par ce moyen, le charbon s'oxyde

aux dépens de l'acide sulfurique et passe à l'état d'acide carbonique, et il se dégage un mélange composé de 2 parties, en volume, de gaz acide sulfureux et de 1 partie de gaz acide carbonique. Voilà pourquoi l'application de cette méthode est restreinte aux seuls cas où la présence du gaz acide carbonique ne présente point d'inconvénient. L'opération peut être continuée tant qu'il reste encore de l'acide sulfurique non décomposé; la poudre de charbon finit par rester à l'état sec dans la cornue, de sorte qu'on ne court pas le danger de perdre celle-ci. Cette méthode a été indiquée par *Knezaurek*.

L'acide sulfureux est un gaz permanent à la température ordinaire de l'atmosphère; mais, à une température plus basse, et sous une pression égale à celle de trois à cinq atmosphères, il peut se condenser en un liquide. Voici, d'après *Bussy*, quelle est la manière dont on doit s'y prendre pour l'obtenir à l'état liquide : on commence par faire passer du gaz acide sulfureux à travers un tube plein de chlorure calcique, pour le dépouiller de toute humidité; puis on le fait entrer dans un matras de verre entouré d'un mélange d'une partie de sel marin finement pulvérisé et de deux parties de neige ou de glace pilée; le vase se refroidit ainsi jusqu'à  $-18$ , et même  $-20$  degrés, ce qui suffit pour condenser et liquéfier l'acide, sans qu'on ait besoin de recourir à une pression plus considérable. Il constitue alors un liquide incolore, transparent, volatil, dont la densité est d'environ 1,45, et qui bout déjà à  $-10$  degrés. Cependant, il peut se maintenir sous la forme liquide à une température plus élevée de l'air ambiant, parce qu'en vertu de sa propre évaporation, il se refroidit au-dessous de  $-10$  degrés. A  $-80^{\circ}$  (froid qui ne peut être produit qu'à l'aide de l'acide carbonique solide et de l'éther), l'acide sulfureux se congèle, d'après les expériences de *Mitchell*, et la partie congelée tombe au fond de celle restée liquide. Lorsqu'on le verse goutte à goutte dans de l'eau dont la température est de quelques degrés supérieure à zéro, il se volatilise sur-le-champ en partie, tandis qu'une autre partie se dissout dans l'eau, et qu'une troisième se précipite au fond du vase, sous la forme d'un corps oléagineux pesant. Si, dans cet état, on le touche avec un corps solide, tel qu'un tube de verre, il entre en ébullition, et l'eau se refroidit tellement, qu'elle se congèle à la surface, et même dans toute sa masse. L'acide sulfureux liquide est si volatil, que quand

on le fait tomber goutte à goutte sur du coton enveloppant la boule d'un thermomètre à esprit-de-vin qui marque + 10 degrés, l'instrument descend jusqu'à —57 degrés à l'air, et jusqu'à —68 si l'opération a lieu dans le vide; le mercure se congèle dans la boule d'un thermomètre. Si l'on fait arriver du gaz chlore, ammoniacque ou cyanogène, dans une petite boule de verre entourée de coton, qu'on imbibe d'acide sulfureux, cette boule se refroidit à tel point, que les gaz s'y condensent sans le secours d'une augmentation de pression.

A la température ordinaire de l'air, l'acide sulfureux est un gaz incolore, qui répand l'odeur suffocante du soufre en combustion, et dont la saveur est extrêmement désagréable et analogue à cette odeur. Sa densité est de 2,247. Il n'est pas seulement impropre à la respiration; mais l'air qui n'en contient qu'une très-faible portion excite, lorsqu'on le respire, de la toux, accompagnée de symptômes d'affection de la trachée-artère et des poumons, et il peut de cette manière causer la mort, même lorsqu'il n'a été respiré qu'en très-petite quantité. De plus, il a le pouvoir d'empêcher la combustion d'autres corps, de sorte que la présence du gaz acide sulfureux dans l'air suffit pour éteindre un corps enflammé. Ainsi, un peu de soufre allumé dans le foyer d'une cheminée dont la suie s'est enflammée, manque rarement d'éteindre le feu.

Le gaz acide sulfureux est absorbé abondamment tant par l'eau que par l'alcool. Il résulte des expériences de *Saussure* qu'une mesure d'eau en absorbe  $43 \frac{3}{4}$ , et une mesure d'alcool  $115 \frac{3}{4}$ . Pour charger l'eau ou l'alcool de ce gaz, il suffit de l'y conduire au moyen d'un tube plongeant dans la liqueur, entouré d'un mélange réfrigérant, jusqu'à ce qu'il cesse d'être absorbé. La densité de l'eau qui en est saturée s'élève à 1,04, selon *Fourcroy*, et à 1,05, d'après *Thompson*. Cette eau n'en contient que quatre pour cent de son poids. L'ébullition l'en dégage, et l'eau qui l'a subie n'offre plus la moindre trace d'acide. Si on la laisse exposée à l'air dans un vase ouvert ou dans un flacon mal bouché, elle absorbe l'oxygène et se convertit en acide sulfurique. La même chose arrive quand on la met en digestion avec du suroxyde plombique (oxyde puce), qui fait disparaître sur-le-champ son odeur.

*Auguste de la Rive* a découvert une combinaison solide de l'acide sulfureux avec l'eau, que l'on se procure en faisant arriver du gaz acide sulfureux humide dans un vase refroidi de — 10° à

—15°. Elle se condense sur les parois sous forme de feuilles cristallines minces et incolores. On l'obtient aussi quand l'acide sulfureux liquide s'évapore à l'air, et dans ce cas l'humidité atmosphérique contribue à sa formation ; mais elle est alors mêlée avec de la glace. Ne pouvant exister qu'au-dessous de —5°, elle commence à répandre des vapeurs d'acide sulfureux lorsque sa température dépasse ce point, et quand l'air ambiant est au-dessus de 0°, elle se transforme promptement en eau pure. Les cristaux ont une saveur acide qui n'est pas désagréable, et renferment, d'après une analyse approximative,  $\frac{4}{5}$  d'eau et  $\frac{1}{6}$  d'acide; d'après cela, l'eau s'y trouve contenir sept fois plus d'oxygène que l'acide. Cette proportion extraordinaire d'eau qui se retrouve aussi dans la combinaison cristallisée que forme le chlore avec ce liquide, paraît être propre aux combinaisons que contracte l'eau à de très-basses températures.

L'acide sulfureux est un des acides les plus faibles. Tous les autres acides, à l'exception de l'acide carbonique et de l'acide cyanhydrique, le déplacent.

Les gaz phosphure trihydrique et sulfure hydrique sont condensés par l'acide sulfureux, qui en précipite le phosphore ou le soufre. Cependant, cet effet n'a point lieu avec le gaz sulfure hydrique, lorsque les deux gaz sont secs ; mais, s'il survient de l'eau dans le mélange, ceux-ci se décomposent à l'instant même, et il se forme un magna sulfuré qui serait, suivant *Thompson*, un acide particulier composé de soufre, d'hydrogène et d'oxygène, assertion qui semble toutefois être peu vraisemblable. Si l'on ajoute plus d'eau, il ne reste que du soufre. Mêlé avec du gaz oxygène, sur du mercure, l'acide sulfureux n'éprouve aucune altération ; mais si l'on ajoute de l'eau, les deux gaz sont absorbés peu à peu, et il se forme de l'acide sulfurique. Dans cette circonstance, il se combine toujours ensemble deux parties de gaz acide sulfureux et une de gaz oxygène.

Le gaz acide sulfureux blanchit les substances animales et détruit les couleurs végétales. C'est pourquoi on s'en sert, dans les manufactures, pour le blanchiment des étoffes de soie et de laine : on nomme ce travail *soufrer*, et on l'exécute avec le gaz qui se dégage du soufre en combustion. L'acide liquide a les mêmes propriétés décolorantes que le gaz. Il ne rougit pas la teinture du tournesol, ni les autres couleurs bleues végétales, comme font

les autres acides, mais il les détruit tout à fait ; cependant, il faut pour cela qu'il ne contienne pas d'acide sulfurique, parce que celui-ci rétablit les couleurs. Si, par exemple, on plonge une rose rouge dans de l'acide sulfureux, elle devient blanche sur-le-champ ; mais elle reprend sa couleur première lorsqu'on la plonge ensuite dans de l'acide sulfurique affaibli. Ce phénomène tient, d'après les expériences de *Grotthuss*, à ce que l'acide sulfureux se combine avec les matières colorantes, et donne lieu ainsi à un corps incolore ; mais, une fois que celui-ci est mis en contact avec un acide plus fort, le principe colorant s'unit au nouvel acide, l'acide sulfureux se dégage, et l'on voit paraître une autre nuance de couleur dépendant de l'acide ajouté en second lieu. Certaines couleurs, la cochenille, par exemple, ne sont point attaquées par l'acide sulfureux ; tandis que d'autres, comme celle du bois de Fernambouc, sont totalement détruites par lui. Au reste, il est ordinaire que les substances qui ont été blanchies par l'acide sulfureux reprennent leur couleur à l'air, par l'effet du dégagement de cet acide.

L'acide sulfureux est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Soufre.....	50,144	1
Oxygène.....	49,856	2

Son poids atomique est 401,165, et sa formule =  $\text{SO}^2$  ou  $\text{S}^{\text{S}}$ . Sa capacité de saturation est égale à la moitié de son oxygène, ou = 24,928. Il forme des sels neutres qui ont la saveur de l'acide ; avec les alcalis il donne aussi des combinaisons qui contiennent, pour chaque atome de base, 2 atomes d'acide.

A l'état de gaz, l'acide sulfureux contient 2 volumes d'oxygène et 1 volume de soufre gazeux, réduits par la condensation, de 3 à 2 volumes. Sa densité, calculée d'après cette composition, est = 2,217. Par la pesée directe, on arrive à un nombre un peu plus élevé ; ainsi *Thenard* et *Gay-Lussac* l'ont trouvée = 2,255, et d'après mon expérience elle est = 2,247. La cause de cette différence tient à ce que le gaz a été pesé à peu de degrés au-dessus de son point de condensation, et que la pression atmosphérique diminue le volume des gaz coercibles dans une proportion d'autant plus forte, qu'on approche davantage de la température à laquelle ils se condensent, ainsi qu'*Oersted* l'a démontré par une série d'expériences entreprises avec ce gaz. Cette circonstance explique en général les différences entre les densités trouvées et celles cal-

culées des gaz non permanents, la pesée donnant constamment un poids spécifique un peu supérieur à celui déterminé par le calcul.

*Sulfate d'acide sulfureux.* Cette combinaison a été découverte par *H. Rose*. On l'obtient en faisant arriver dans un vase contenant de l'acide sulfurique anhydre, du gaz acide sulfureux parfaitement sec, qui, pour être desséché, doit passer auparavant à travers un tube plus long que d'ordinaire et chargé de chlorure calcique récemment fondu. L'acide absorbe le gaz en se liquéfiant; si l'on entoure de glace le vase qui renferme l'acide, il ne se liquéfie de ce dernier que la portion saturée d'acide sulfureux, de sorte qu'on peut décanter cette partie de celle encore solide et non saturée. La partie liquide a ordinairement une teinte brunâtre qui provient de la présence accidentelle de corps organiques, dont des traces si faibles suffisent pour produire cette coloration, qu'il est difficile de l'éviter. Le sulfate d'acide sulfureux fume plus fortement à l'air que ne le fait l'acide sulfurique anhydre; il est plus volatil que celui-ci, et se vaporise très-rapidement dans l'air sec, en laissant un peu d'acide sulfurique aqueux, formé aux dépens de l'humidité de l'air. L'acide sulfureux est expulsé de sa combinaison avec l'acide sulfurique par la plupart des autres corps. Lorsqu'on verse le sulfate d'acide sulfureux dans un flacon qui paraît être parfaitement sec, mais qu'on n'a cependant pas séché, en le chauffant fortement pendant qu'on y fait passer un courant d'air sec, il se produit, partout où ce corps vient à toucher le verre, une effervescence due au gaz acide sulfureux dégagé par l'humidité non visible qui se trouve à la partie interne du flacon. Lorsqu'on le verse goutte à goutte dans de l'eau, il produit un violent bouillonnement, en dégageant de l'acide sulfureux. Mis en contact avec du gaz ammoniac sec, il absorbe ce gaz, et donne une combinaison légèrement jaunâtre de sulfate et de sulfite d'ammoniaque, appartenant à l'espèce de combinaisons ammoniacales qui ne contiennent point d'eau, et qui, ainsi que je le ferai voir à l'article *Ammoniaque*, constituent une classe toute particulière de sels.

D'après l'analyse de *Rose*, le sulfate d'acide sulfureux est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Acide sulfureux.....	28,58	1
Acide sulfurique....	71,42	2

$=\ddot{S} + 2\ddot{S}$ . Dans ce composé, l'acide sulfurique renferme, comme dans les sels neutres qu'il forme, trois fois autant d'oxygène que le corps combiné avec lui. La combinaison peut être considérée comme un acide double.

Il existe un *aci-chlorure sulfureux* composé de 1 atome d'acide sulfureux et de 1 atome de chlorure sulfureux; mais il n'a pas encore été obtenu à l'état isolé, de sorte que je n'en parlerai qu'en décrivant le composé qui le renferme.

B. *Acides qui contiennent 2 atomes de soufre : acides dithioniques.*

1. *Acide dithionique, acide hyposulfurique.*

L'acide hyposulfurique n'a été découvert qu'en 1819 par *Gay-Lussac* et *Welter*. Ce dernier, voulant se servir de l'acide sulfureux pour une analyse du suroxyde manganique, trouva qu'il s'était formé un sel de manganèse dont on ne pouvait séparer l'acide par le moyen de la baryte. Aidé de *Gay-Lussac*, il parvint ensuite à reconnaître que ce sel contenait un nouvel acide ayant plus d'oxygène que l'acide sulfureux, mais moins que l'acide sulfurique, et auquel *Gay-Lussac* imposa le nom d'*acide hyposulfurique*.

Voici comment on s'y prend pour l'obtenir. On réduit du suroxyde manganique en poudre extrêmement fine; on verse de l'eau dessus, et on fait arriver du gaz acide sulfureux dans cette eau: l'acide est absorbé par l'eau, et saturé en peu d'instants par le suroxyde, qui se trouve réduit à l'état d'oxyde manganoux, lequel entre en combinaison avec le nouvel acide. Dans cette opération, la liqueur s'échauffe peu à peu, et sa température peut monter jusqu'à + 50 degrés, selon *Heeren*. Il faut chercher à prévenir cet effet, parce que, sous l'influence de la chaleur, l'acide sulfureux décompose deux fois autant de suroxyde manganique, avec lequel il produit du sulfate manganoux, dont il est bien impossible d'empêcher totalement la formation, mais dont la quantité se trouve réduite presque à rien, lorsqu'on tient la liqueur froide pendant le cours de l'opération. Si le suroxyde contient de l'hydrate manganique, ce qui arrive souvent, il se forme, quand cet hydrate vient à être décomposé par l'acide sulfureux, un mélange de sulfate et de sulfite manganoux. Aussitôt qu'on cesse de faire passer

du gaz acide sulfureux dans la liqueur, on la filtre, et on la mêle avec une dissolution de sulfure barytique. Ce sulfure est décomposé; le soufre se précipite, avec le manganèse, à l'état de sulfure manganéux, tandis que l'oxygène de l'oxyde manganéux et l'acide hyposulfurique, se combinant avec le baryum, produisent de l'hyposulfate barytique, qui reste en dissolution. On filtre alors la liqueur et on l'évapore jusqu'au point de cristallisation, et, pour purifier entièrement les cristaux, on les redissout dans de l'eau; après quoi on évapore encore la dissolution. *Gay-Lussac* et *Welter* employaient l'hydrate barytique pour précipiter l'oxyde manganéux; mais ce procédé ne réussit pas parfaitement: le sulfure de baryum, prescrit par *Heeren*, est à la fois moins coûteux et plus efficace.

Le sel étant parfaitement pur, on le réduit en poudre fine, on le pèse, on le dissout dans l'eau, et on y ajoute, sur 100 parties, 18,78 d'acide sulfurique pesant 1,849, qu'on a préalablement étendu de trois à quatre fois son poids d'eau. De cette manière, la baryte se trouve séparée exactement, et le nouvel acide reste pur dans la liqueur. On évapore alors celle-ci dans le vide, sur de l'acide sulfurique, et on peut l'amener ainsi jusqu'à un certain degré de concentration; mais si l'on tente d'aller jusqu'à ce que sa densité arrive à 1,347, l'acide se décompose, en dégageant de l'acide sulfureux et laissant de l'acide sulfurique dans la liqueur. La même chose a lieu quand on le chauffe, et s'il est concentré, sa décomposition a lieu même avant le degré auquel l'eau entre en ébullition.

Cet acide dissout le zinc avec dégagement de gaz hydrogène. Ni l'acide nitrique, ni le chlore, ni le suroxyde manganique ne le convertissent en acide sulfurique, à moins qu'on ne le fasse bouillir avec ces substances; mais cette conversion s'opère peu à peu, suivant *Heeren*, par l'effet du contact de l'air. Il contient :

	Centièmes,	Atomes.
Soufre.....	44,59	2
Oxygène.....	55,41	5

D'après cela, on pourrait considérer l'acide hyposulfurique comme un acide copulé dans lequel l'acide sulfureux serait la copule; mais cette manière de voir est probablement inexacte, parce que nous connaissons des combinaisons correspondantes de l'oxygène non-seulement avec les corps halogènes, mais encore avec le



nitrogène, le phosphore et l'arsenic, dans lesquelles 2 atomes de radical sont combinés avec 5 atomes d'oxygène, sans que cette manière de voir y trouve son application. Or, ce qui ne peut être cité avec raison pour expliquer la composition de ces combinaisons, n'est pas applicable non plus à celle de l'acide hyposulfurique. L'atome de ce dernier, représenté par la formule  $\text{=}\ddot{\text{S}}$ , pèse 902,33. Sa capacité de saturation est égale au cinquième de la quantité d'oxygène qu'il contient, c'est-à-dire, de 11,08. Sa composition est telle, que, quand on fait rougir ses sels, il reste un sulfate neutre, et qu'il se dégage une quantité d'acide sulfureux qui serait suffisante pour former un sulfite neutre avec la même base. En d'autres termes, l'acide sulfurique et l'acide sulfureux s'y trouvent en proportions telles, que tous deux contiennent une égale quantité de soufre. On peut, d'après cela, le considérer comme une combinaison de 1 atome d'acide sulfurique avec 1 atome d'acide sulfureux.

2. *Acide dithionoux, acide hyposulfureux.* Cet acide, moins oxygéné du soufre, était connu depuis longtemps dans ses combinaisons avec les bases salifiables; mais on ne le considérait pas comme un acide particulier, et ses sels, désignés sous le nom de sulfites sulfurés, passaient pour avoir une composition semblable à celle des doubles sels. *Berthollet* reconnut que le fer et le zinc peuvent être dissous par l'acide sulfureux liquide, sans qu'il se dégage de gaz hydrogène, et qu'il résulte de là des sels particuliers, incolores, cristallins, desquels d'autres acides séparent l'acide sulfureux et le soufre. Plus tard, *Vauquelin* découvrit la combinaison de cet acide avec la soude, qu'on se procure en laissant du sulfure de sodium exposé à l'action de l'air pendant quelque temps. Lorsque *Dulong* eut découvert un acide moins oxygéné de phosphore, dont il sera question plus loin, *Gay-Lussac* soupçonna que l'acide des sulfites sulfurés pourrait bien être aussi un acide particulier, et qu'il serait possible que, dans ces sels, la base fût combinée avec le soufre et l'acide sulfureux à la fois, ou que l'un et l'autre pris ensemble y saturassent une quantité de base que l'acide sulfureux seul pourrait neutraliser. Cette conjecture a été confirmée par les recherches intéressantes de *Herschel*.

Il se forme, soit quand on fait digérer un sulfite, avec du soufre en poudre, dans un vaisseau clos, soit lorsqu'on laisse une dissolution aqueuse de sulfure de potassium, contenant, pour chaque

atome de potassium, 2 ou un plus grand nombre d'atomes de soufre, exposée à l'air, jusqu'à ce qu'elle soit devenue presque incolore, soit en faisant arriver du gaz acide sulfureux dans une dissolution de sulfure potassique, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de soufre, soit enfin en dissolvant de la limaille de zinc ou de fer dans de l'acide sulfureux liquide; ce qui permet de transporter l'acide à d'autres bases, par exemple, à des terres ou à des alcalis, en précipitant les sels métalliques avec elles. Dans ces dissolutions, le zinc ou le fer, en s'oxydant, convertit les deux tiers de l'acide sulfureux en acide hyposulfurique, qui se combine avec la moitié de l'oxyde produit; tandis que le tiers restant de l'acide sulfureux s'unit à l'autre moitié de ce même oxyde. Il résulte de là un mélange de sulfite et d'hyposulfite ferreux ou zincique. On peut présumer que certains sulfures, par exemple, le sulfure ferreux, ne produiraient que de l'hyposulfite ferreux, parce que le soufre, en se combinant avec l'acide sulfureux, donnerait naissance à de l'acide hyposulfureux.

*Persoz* a fait connaître, pour préparer cet acide, le procédé suivant. On verse goutte à goutte une dissolution d'hyposulfite sodique dans une dissolution de nitrate ou d'acétate plombique, jusqu'à ce que l'oxyde plombique soit presque entièrement précipité. La précipitation ne doit pas être complète, parce qu'une partie du précipité serait redissoute par l'hyposulfite sodique mis en excès. Le précipité est de l'hyposulfite plombique qui, après avoir été lavé et délayé dans l'eau, peut être décomposé par le gaz sulfide hydrique dont l'hydrogène se convertit en eau aux dépens de l'oxygène de l'oxyde plombique, tandis que son soufre forme, avec le plomb, un sulfure noir. L'acide mis en liberté se dissout dans l'eau, et le sulfure plombique, qui est insoluble, reste. On filtre la liqueur pour la séparer de ce dernier, et on la concentre dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique. De cette manière, on peut obtenir l'acide en question sous forme d'une liqueur sirupeuse, incolore, inodore et acide.

*Persoz* a également indiqué que cet acide est contenu dans la liqueur acide, qui est produite quand l'acide sulfureux et le gaz sulfide hydrique se décomposent mutuellement au contact de l'eau.

D'après le même chimiste, la solution aqueuse de cet acide ne supporte la présence d'aucun autre acide, mais cet acide se

décompose, sous une influence catalytique, en soufre qui se dépose, et en acide sulfureux. Il subit la même décomposition, quand on chauffe la liqueur, sans y avoir ajouté un autre acide, au-dessus de  $+80^{\circ}$ . On ne peut obtenir cet acide en le séparant, par un acide plus fort, de la dissolution de ses sels, parce que peu d'instant après avoir été isolé, il commence à éprouver la même décomposition, qui en très-peu de temps est achevée. Le soufre qui se précipite dans ce cas diffère d'aspect de celui que les acides précipitent de la solution des sulfures alcalins; sa couleur est d'un jaune plus intense. Cette différence tient à ce qu'il est pur et exempt de l'hydrogène que renferme le soufre précipité des sulfures alcalins.

L'acide hyposulfureux est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Soufre.....	66,80	2
Oxygène.....	33,20	2

Le poids de son atome est  $=602,33$ ; sa formule est  $S^2O^2$  ou  $\ddot{S}$ . Il serait peut-être plus simple de considérer cet acide comme étant composé de 1 atome de chaque élément; mais lorsqu'il s'unit aux bases, on reconnaît de suite que telle n'est pas sa composition, car dans les hyposulfites neutres, 1 atome de base se trouve uni à 2 atomes de soufre et 2 atomes d'oxygène. Sa capacité de saturation est donc égale à la moitié de l'oxygène qu'il contient, c'est-à-dire,  $=16,6$ .

*Persoz*, et d'après lui quelques autres chimistes, ont essayé de représenter la composition de cet acide suivant les idées métaleptiques, citées précédemment à l'occasion des aci-chlorides sulfuriques, en admettant qu'il devait être considéré comme un acide sulfurique, dans lequel 1 atome d'oxygène se trouvait remplacé par 1 atome de soufre  $\equiv\ddot{S}$ . Avec la même raison on pourrait dire: le soufre est de l'acide sulfureux dans lequel 2 atomes d'oxygène sont remplacés par du soufre. L'un n'est pas plus absurde que l'autre.

### C. Acide contenant 3 atomes de soufre.

L'acide trithionique a été découvert tout récemment par *Lan-glois*, qui l'obtint de la manière suivante: On fait arriver du gaz acide sulfureux dans une dissolution un peu concentrée et chaude

de carbonate potassique, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit chassé et que la liqueur répande une odeur d'acide sulfureux. Elle contient alors un sel composé de 1 atome de potasse et de 2 atomes d'acide sulfureux =  $\text{K}\text{S}_2$ , et qui cristallise par le refroidissement. On dissout le sel cristallisé jusqu'à saturation parfaite dans l'eau, on mêle la solution avec des fleurs de soufre lavées, et on la place pendant quelques jours dans un endroit chaud, dont la température ne doit cependant pas dépasser  $+80^\circ$ , sans quoi le sel serait décomposé. Après quelques jours de repos, la liqueur se colore en jaune et dégage un peu de gaz acide sulfureux. Lorsque cette couleur a disparu, la liqueur contient du trithionate potassique. On la filtre encore chaude pour la séparer du soufre excédant, et on la laisse refroidir; le nouveau sel se dépose alors sous forme cristalline, et il se précipite en même temps un peu de soufre. On redissout le sel dans l'eau tiède, on filtre la solution saturée, pour la débarrasser du soufre, et on fait de nouveau cristalliser le sel. Ensuite on le dissout encore une fois dans l'eau tiède, et on mêle la solution saturée avec de l'acide oxychlorique, que l'on y verse goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus d'oxychlorate potassique, en ayant toutefois la précaution de ne pas en mettre un excès. Après que ce sel s'est déposé à zéro ou à une température voisine de ce degré, on décante la liqueur claire qui contient en dissolution l'acide trithionique, et on l'évapore dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique. S'il se dépose encore un peu de sel, il faut décanter la partie liquide et la soumettre à une nouvelle évaporation. On obtient à la fin l'acide sous forme d'un liquide sirupeux. Il supporte aussi l'évaporation par une douce chaleur; mais dès qu'il est arrivé à un certain degré de concentration, il répand une odeur d'acide sulfureux, et se trouble par du soufre qui se dépose: il contient alors de l'acide sulfurique.

L'acide trithionique est un liquide incolore, sirupeux, d'une saveur fortement acide et légèrement amère, mais nullement caustique; il n'a point d'odeur. On doit le considérer comme une solution très-concentrée de l'acide dans l'eau, de laquelle on ne peut le séparer. Peu à peu il s'altère spontanément, perd sa limpidité par le soufre qui se dépose, répand une odeur d'acide sulfureux, et renferme alors de l'acide sulfurique, qui s'est formé. Toutefois, cette décomposition ne s'opère que très-lentement à la

température ordinaire, de sorte qu'après un an, la liqueur peut renfermer encore la majeure partie de l'acide à l'état non décomposé. A l'aide de la chaleur, au contraire, et surtout lorsque la température s'élève au-dessus de  $+ 80^{\circ}$ , cette décomposition s'opère très-rapidement, et la liqueur ne contient ensuite plus que de l'acide sulfurique étendu, mêlé de soufre.

La composition de cet acide est facile à reconnaître par la manière dont se comporte le trithionate potassique neutre à une température élevée. Lorsqu'on introduit un poids connu de ce sel dans un vase distillatoire dans lequel l'air n'a point d'accès, et qu'on le chauffe jusqu'au rouge, il se décompose. Pour 1 atome de potasse contenu dans le sel, on obtient 1 atome de sulfate potassique, renfermant 1 atome d'acide sulfurique, 1 atome d'acide sulfureux, qui se dégage sous forme de gaz, et 1 atome de soufre sublimé, qui constituaient ensemble 1 atome d'acide trithionique. En réunissant ces éléments, on obtient 3 atomes de soufre, combinés avec 5 atomes d'oxygène; d'où il suit que cet acide est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Soufre.....	54,69	3
Oxygène.....	45,31	5

De là sa formule :  $S^3O^5$ . Son poids atomique est  $\approx 1103,48$ , et sa capacité de saturation est égale à  $\frac{1}{5}$  de l'oxygène qu'il contient, ou  $\approx 9,062$ .

*Langlois* a fait connaître plusieurs propriétés de cet acide qui sont peu communes. Lorsqu'on mêle la solution aqueuse du trithionate potassique cristallisé avec tout autre acide que l'acide oxychlorique, le sel n'est pas décomposé, et l'acide trithionique ne se trouve point séparé de la potasse; fait que l'on constate en versant ensuite de l'acide oxychlorique dans la liqueur, qui donne un dépôt d'oxychlorate potassique; mais sous l'influence de l'acide ajouté en premier lieu, l'acide trithionique se décompose en soufre et en acides sulfureux et sulfurique. Cette décomposition a lieu aussi quand on mêle l'acide trithionique libre avec un acide autre que l'acide oxychlorique. — Lorsqu'on conserve pendant longtemps une solution de trithionate potassique dans l'eau, ou que l'on concentre la solution dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, sans cependant amener le sel jusqu'à cristallisation, et qu'on y ajoute alors un autre acide, ce dernier se combine avec

la potasse, et l'acide trithionique, mis en liberté, se décompose. Cela prouve que l'acide acquiert, par la cristallisation du sel potassique, une stabilité qu'il ne possédait pas auparavant, et qu'il perd de nouveau, quand le sel s'est trouvé pendant quelque temps à l'état de dissolution dans l'eau. Cette circonstance paraît indiquer qu'il existe deux modifications isomériques de cet acide; la composition est tout à fait la même dans les deux cas.

Les dissolutions des sels à bases terreuses ou d'oxydes métalliques avec lesquelles *Langlois* mêla une solution de trithionate potassique; ne produisirent point de précipités, à l'exception des nitrates argentiques et mercurieux, et du chlorure mercurique.

L'explication de la manière dont cet acide prend naissance est un problème qui reste encore à résoudre. 2 atomes  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^2$  et  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3\text{O}^5$  (c'est-à-dire, 1 atome de sulfate et 1 atome de trithionate potassiques) renferment un nombre égal d'atomes de potasse, de soufre et d'oxygène; et lors de la formation du trithionate potassique, ce partage des éléments du bisulfite potassique a réellement lieu. La présence du soufre n'est donc pas nécessaire, et cependant on ne réussit pas à opérer ce partage sans une addition de soufre en poudre. Quel rôle joue dans ce cas le soufre? Son action ne peut être purement catalytique, puisque la liqueur le dissout en se colorant en jaune et abandonnant une portion d'acide sulfureux, et qu'elle donne un dépôt de soufre pendant la première cristallisation du trithionate potassique. La réaction qui s'opère dans cette expérience réclame donc un nouvel examen.

Pour ce qui concerne sa composition, cet acide offre le rapport peu ordinaire de 3 atomes de radical pour 1 atome d'acide. Doit-il être considéré comme un acide, dont le radical serait  $\text{S}\gamma$ , qui, comme nous savons, renferme, à l'état de gaz, sur un volume, trois fois autant d'atomes que les gaz des autres corps simples? L'acide hyposulfurique serait-il  $=\text{S}\beta + 5\text{O}$ , et l'acide hyposulfureux  $=\text{S}\beta + 2\text{O}$ ? Ou bien l'acide trithionique est-il un acide sulfurique copulé, dont la copule serait l'acide hypofulfureux,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ , de sorte que l'on aurait pour formule  $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ ? Lors de sa décomposition par les acides et par la chaleur, il se partage évidemment en acide sulfurique et en acide hyposulfureux, lequel possède, ainsi que nous l'avons vu, la propriété de se résoudre en soufre et en acide sulfureux. Certes, il serait prématuré d'émettre à cet égard une opinion arrêtée.

D. *Acide contenant 4 atomes de soufre.*

L'acide *tétrathionique* a été découvert en 1842 par *Fordos* et *Gélis*, et on ne le connaît que par la courte notice qu'on doit à ces chimistes. Ils lui ont donné le nom d'*acide hyposulfurique bisulfuré*, tandis qu'ils ont appelé le précédent *acide hyposulfurique sulfuré*. — Cet acide prend naissance quand on sature une solution d'hyposulfite sodique par l'iode, qui s'y dissout rapidement et sans colorer la liqueur. Le sel, supposé à l'état cristallisé, dissout un peu plus de la moitié de son poids d'iode, ce qui, pour 2 atomes de sel, fait 1 équivalent d'iode. La liqueur reste neutre, il ne se dépose point de soufre, et il ne se forme pas non plus un des degrés précédents d'acidification du soufre; mais dans la solution on trouve aussi de l'iodure sodique. On doit conclure de là que 2 atomes d'hyposulfite sodique  $= 2\text{Na}\ddot{\text{S}}$ , et 1 équivalent d'iode  $= \text{I}$ , donnent naissance à de l'iodure sodique  $= \text{NaI}$ , et à un sel sodique contenant un acide, qui renferme les éléments de 2 atomes d'acide hyposulfureux combinés avec l'atome d'oxygène de l'un des atomes de soude,  $= \ddot{\text{Na}} + \text{S}^4\text{O}^5$ . Nous aurions donc un acide qui ne contient pas moins de quatre atomes de radical.

L'acide peut être séparé du sel barytique par le procédé qu'on emploie pour isoler l'acide hyposulfurique. A l'état concentré, il se présente sous forme d'un liquide acide, incolore, indécomposable par l'acide sulfurique, et dans lequel l'acide nitrique produit un dépôt de soufre. Par l'ébullition, il est décomposé en soufre, en acide sulfureux et acide sulfurique. Le sel sodique que forme cet acide subit, tant par l'ébullition que par un repos prolongé, une décomposition analogue.

## II. ACIDES ET OXYDES DU NITROGÈNE.

1. *Acide nitrique.*

L'acide nitrique se rencontre assez rarement dans la nature, et jamais il n'y est à l'état de liberté. On en trouve presque toujours des traces dans l'eau de pluie d'orage, où il est combiné avec l'ammoniaque. Le règne minéral nous l'offre en combinaison avec la potasse et la soude. La combinaison saline qu'il produit avec la

potasse est généralement appelée nitre ou salpêtre, et abonde dans le commerce. Comme c'est de ce sel qu'on extrait l'acide, celui-ci a conservé le nom sous lequel on le désigne, et son radical a reçu, d'après cela, celui de nitrogène.

Pour préparer l'acide nitrique, on mêle ensemble du nitrate potassique et de l'acide sulfurique, et on distille le mélange dans un appareil dont le récipient, comme l'indique la fig. 1, pl. II, est muni d'un tube de dégagement pour éliminer les gaz. La cornue n'a pas besoin d'être armée d'un tube de sûreté, comme dans la figure; sa tubulure peut être fermée au moyen d'un bouchon de verre usé à l'émeri. A défaut de cornue tubulée, on peut aussi se servir d'une cornue non tubulée; mais alors il faut, après avoir introduit le salpêtre, nettoyer soigneusement le col de la cornue et verser ensuite l'acide sulfurique au moyen d'un entonnoir dont le tube descende assez profondément pour qu'il ne coule point d'acide le long du col, ce qu'il faut éviter aussi, quand, plus tard, on retire l'entonnoir mouillé d'acide. Sur 100 parties de salpêtre, on prend 97 parties d'acide sulfurique concentré. On fait chauffer la cornue avec le mélange dans un bain de sable. Pendant tout le cours de l'opération, la température n'a pas besoin de dépasser 125 degrés. La masse reste pâteuse jusqu'à ce que tout l'acide nitrique se soit dégagé. Alors elle entre en fusion. Vers la fin, on voit paraître des vapeurs jaunes, et il se développe du gaz oxygène, qui s'échappe par le tube de dégagement. Aussitôt que le sel est fondu, on enlève le récipient avec l'acide, on retire la cornue du bain de sable, et on verse le sel fondu par la tubulure de la cornue, ou, s'il n'y a pas de tubulure, par le col préalablement échauffé pour volatiliser tout l'acide qui peut y adhérer. C'est le moyen le plus simple de retirer le sel de la cornue. Le mieux est de le verser dans une capsule de platine. Ce sel consiste en bisulfate de potasse qu'on peut employer à différents usages, après qu'il s'est solidifié.

La quantité d'acide sulfurique employée dans cette opération est précisément double de celle qu'il aurait fallu pour neutraliser la potasse du salpêtre; voilà pourquoi le sel qui reste dans la cornue est du bisulfate potassique. Voici les phénomènes qui se passent: une moitié de l'acide sulfurique se combine avec la potasse du salpêtre et en dégage l'acide nitrique, qui s'empare de l'eau abandonnée par l'acide sulfurique au moment de sa combinaison avec



la potasse ; l'autre moitié de l'acide sulfurique se combine avec le sulfate potassique, sans se dépouiller de son eau, et produit du bisulfate potassique, qui ne perd pas son eau à la température employée pour la distillation de l'acide nitrique. L'acide nitrique aqueux se dégage du sel et passe dans le récipient. Lorsqu'on n'emploie, comme on le prescrivait autrefois, que la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire pour former un sel neutre avec la potasse du salpêtre, c'est-à-dire, moitié autant que d'après la recette précédente, il se produit une foule de phénomènes que l'on n'est parvenu à expliquer et à prévenir que dans ces derniers temps. *Phillips* a fait voir, il n'y a pas longtemps, qu'on peut éviter ces phénomènes par l'emploi d'une quantité double d'acide sulfurique, et *Mitscherlich* vient d'en donner la théorie.

Je vais maintenant décrire également cette méthode vicieuse, à cause de l'intérêt que présente sa théorie. Elle consiste à distiller 100 parties de salpêtre avec 48 parties d'acide sulfurique, c'est-à-dire, avec la quantité d'acide exactement requise pour neutraliser la potasse du salpêtre. La température étant de 125°, la moitié du salpêtre se décompose ; il se forme du bisulfate potassique, et l'acide nitrique de cette moitié se rend dans le récipient ; après quoi il ne passe plus rien à ce degré de chaleur. Lorsqu'on augmente ensuite la température, le sel entre en fusion, et la masse entière commence à se hoursouffler et sort facilement du vase. En même temps l'appareil se remplit d'une vapeur rutilante, et il se développe du gaz oxygène qui s'échappe par le tube de dégagement adapté au récipient. L'acide qui distille finit par devenir rouge foncé. On reconnut bientôt que ces phénomènes tenaient à ce que l'acide nitrique se décomposait en acide nitreux et en gaz oxygène, et l'on admit que l'acide sulfurique aqueux ne contenait pas la quantité d'eau nécessaire à l'existence de l'acide nitrique, et que la portion de ce dernier acide qui ne trouvait pas assez d'eau, se décomposait en dégageant du gaz oxygène. C'est en se fondant sur cette théorie que *Phillips* proposa l'emploi d'une quantité double d'acide sulfurique, et qu'il parvint à extraire à peu près la totalité de l'acide nitrique sans décomposition ; il crut trouver que l'acide nitrique se combinait avec 1  $\frac{1}{2}$  fois autant d'eau que n'en aurait pu fournir la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour former du sulfate potassique neutre. *Mitscherlich* fit voir ensuite que le manque d'eau n'était pas la cause de la décomposition de

l'acide, mais que cette décomposition devait être attribuée à ce que l'acide sulfurique, à la température de 125 degrés, n'agit plus sur le salpêtre avant d'avoir formé du bisulfate avec la potasse de ce sel. Ce n'est qu'à une température plus élevée que le sel acide produit par ce moyen peut décomposer le restant du salpêtre et s'emparer de sa potasse pour former un sel neutre; mais cette température est déjà suffisante pour décomposer l'acide nitrique, comme on peut s'en convaincre en faisant passer les vapeurs de l'acide concentré à travers un tube chauffé au même degré.

Il y a une grande différence entre les produits de ces deux manières de préparer l'acide nitrique.

Lorsqu'on emploie le premier procédé, l'acide qu'on recueille dans le récipient est tout à fait incolore, ou bien il n'a qu'une légère teinte jaunâtre. Il constitue l'acide nitrique aqueux dans son plus haut degré de concentration. On n'a pu encore préparer de l'acide nitrique anhydre. La teinte jaunâtre que l'acide présente quelquefois tient à la présence d'une petite quantité d'acide nitreux, qui se forme souvent vers la fin de l'opération. La densité de cet acide est de 1,522 à + 12 degrés. Une légère caléfaction en dégage l'acide nitreux, dissipe sa couleur et fait descendre sa densité jusqu'à 1,521. D'après *Mitscherlich*, l'acide dont la densité est de 1,522, contient 13,83 pour cent d'eau; cette quantité est inférieure à celle qu'il devrait contenir, s'il était combiné avec toute l'eau que l'acide sulfurique aurait pu abandonner. Cependant, l'acide dont la densité est 1,521, et qui ne contient plus d'acide nitreux, renferme  $14 \frac{1}{4}$  pour cent d'eau; or, l'oxygène de cette quantité d'eau étant le  $\frac{1}{5}$  de l'oxygène de l'acide, cette quantité d'eau constitue une proportion exacte. *Phillips*, qui avait précédemment analysé l'acide nitrique aqueux, y trouva 19,84 pour cent d'eau, ce qui, pour une quantité égale d'acide anhydre, forme  $1 \frac{1}{2}$  fois la quantité trouvée par *Mitscherlich*. On ignore si l'acide sur lequel *Phillips* a opéré et dont la densité était de 1,5033, contenait accidentellement cet excès d'eau, ou s'il existe réellement une pareille combinaison déterminée d'acide nitrique et d'eau. L'acide aqueux le plus concentré répand à l'air une fumée blanche, qui provient de ce que sa vapeur condense l'humidité de l'air, comme c'est le cas pour l'acide sulfurique anhydre. D'après *Mitscherlich*, l'acide dont la densité est de 1,522 entre en ébullition à 86°. Soumis à la distillation, il se décompose partiel-

lement par l'influence de la chaleur, et l'on obtient un produit d'une couleur jaunè intense. On n'a pas encore déterminé le point d'ébullition de l'acide entièrement dépouillé d'acide nitreux. Lorsqu'on fait passer la vapeur de l'acide aqueux à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge naissant ou à une chaleur un peu moins forte, il s'en décompose une grande partie en gaz oxygène et en acide nitreux; mais si l'on a élevé la température du tube jusqu'au rouge blanc, l'acide se réduit, suivant *Mitscherlich*, en gaz oxygène et en gaz nitrogène. Quand on l'expose aux rayons du soleil, il jaunit de plus en plus, et lorsqu'on vient à ouvrir le vase, il s'en dégage avec violence une certaine quantité de gaz oxygène. Une heure suffit souvent pour produire ces phénomènes. Cette action décomposante des rayons solaires diminue à mesure que la quantité de l'eau de l'acide augmente, et elle est insensible à un certain degré de dilution. Voilà pourquoi, si l'on veut que l'acide concentré reste incolore, il faut le conserver soit dans l'obscurité, soit dans un flacon entouré d'un étui opaque. A une température d'environ — 40 degrés, il se congèle; mais l'acide plus chargé d'eau n'exige pas un degré de froid aussi intense pour se congeler. Il a une grande tendance à se combiner avec l'eau, qu'il enlève à l'air, à l'instar de l'acide sulfurique, lorsque le flacon n'est pas bouché exactement. Il s'approprie l'eau des dissolutions de plusieurs de ses sels, de manière que ceux-ci se séparent; il se comporte de même avec ceux de ses sels qui sont très-solubles dans l'eau, par exemple, avec les nitrates calcique et cuivrique, qui se précipitent alors sous la forme d'une poudre cristalline. Il est probable qu'à l'instar de l'acide sulfurique, il peut se combiner dans différentes proportions avec l'eau; cependant, outre le composé déjà mentionné, nous n'en connaissons avec certitude qu'un seul, qui a été découvert par *Dalton*. Ce physicien a trouvé qu'à la distillation d'un acide nitrique étendu, il ne se dégage d'abord, pour ainsi dire, que de l'eau, et que le point d'ébullition de l'acide s'élève jusqu'à ce qu'il soit arrivé à 120 degrés, terme où il reste stationnaire. Alors l'acide a une densité de 1,42, et il passe sans changement. Si l'acide sur lequel on opère a un point d'ébullition inférieur à 120° et une densité plus grande que 1,42, il passe d'abord un acide plus concentré, tandis que le point d'ébullition s'élève jusqu'à 120°; après quoi l'acide, dans la cornue, a de nouveau une densité de 1,42. L'acide nitrique aqueux ainsi

obtenu renferme, en nombres ronds, 60 pour cent d'acide, et 40 pour cent d'eau. L'oxygène de l'eau y est à celui de l'acide comme 4:5. *Mitscherlich* a indiqué des rapports un peu différents : d'après ce chimiste, le point d'ébullition invariable de l'acide se trouve à  $+ 123^{\circ}$ . En analysant les produits de la distillation d'un acide ayant une densité supérieure à 1,42, on découvrirait sans doute encore d'autres combinaisons définies d'acide nitrique et d'eau.

Lorsqu'on prépare l'acide nitrique, on peut ajouter de prime abord la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un acide d'une densité de 1,40 à 1,42, c'est-à-dire, environ  $\frac{4}{10}$  du poids du salpêtre. Cette manière de préparer l'acide nitrique est regardée comme la plus avantageuse. Il est rare, en effet, qu'on emploie même un acide aussi concentré que l'est celui qui a une densité de 1,40 à 1,42; l'acide dont on se sert ordinairement est plus dilué. D'ailleurs, en s'y prenant de cette manière, on n'a pas sujet de craindre qu'une partie de l'acide se décompose. En revanche, l'opération marche plus lentement, parce que le sulfate acide de potasse retient l'acide dilué plus fortement que l'acide concentré. En outre, la masse bouillonne sans interruption, de sorte que l'acide doit être redistillé, si l'on veut être sûr qu'il ne renferme point de sulfate potassique entraîné mécaniquement.

L'acide obtenu par la méthode dans laquelle on emploie la quantité d'acide sulfurique exactement nécessaire pour produire un sel neutre avec la potasse du salpêtre, est un liquide rouge foncé, tout à fait opaque, sur lequel repose un gaz rutilant qui remplit tout l'appareil quand l'opération est terminée. La coloration du liquide provient de ce que, pendant l'opération, une quantité considérable d'acide nitrique s'est transformée en acide nitreux, qui s'est dissous dans l'acide non décomposé. On l'appelait autrefois acide nitrique fumant, à cause de la vapeur rouge qu'il répand. Je reviendrai sur cet acide rouge en traitant du nitrate d'oxyde nitrique. Pour le moment, je me bornerai à faire observer que le composé rouge peut en être éliminé par l'ébullition, de sorte qu'il reste dans la cornue un acide clair et incolore. Mais pour l'obtenir parfaitement exempt de couleur, il faut enlever le récipient pendant la durée même de l'ébullition, et aussitôt que la liqueur est décolorée, sans quoi l'acide, dans la cornue, attire, en se refroidissant, une grande portion de l'acide rouge qui a

distillé, et se colore de nouveau en rouge. Si l'acide nitrique ainsi obtenu n'a pas la densité qu'on désire lui donner, on peut lui enlever une partie de son eau en le mêlant avec une quantité d'acide sulfurique de 1,85 de densité, qui n'excède pas cinq fois son poids, et en le distillant ensuite à une température qui ne doit pas dépasser  $+ 150^{\circ}$ . Si la chaleur est supérieure à ce degré, il se dégage du gaz oxygène, et le produit de la distillation est coloré. Par cette distillation on obtient, en employant 100 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,448, et 500 parties d'acide sulfurique, 88 parties d'acide nitrique de 1,52 de densité. Si le produit de la distillation n'avait pas ce degré de concentration, on pourrait le distiller une seconde fois avec une nouvelle portion d'acide sulfurique. Celui-ci peut toujours servir au même but, si, après l'avoir employé, on le débarrasse convenablement de l'eau qu'il a absorbée, en le faisant bouillir dans un vase ouvert. Si l'acide nitrique fourni par ce mode de concentration, que l'on doit à *Pelouze*, a une couleur jaune, on peut, d'après ce chimiste, le décolorer en y ajoutant un peu d'oxyde puce de plomb (suroxyde de plomb), qui oxyde la portion réduite de l'acide et forme avec elle du nitrate plombique, sel entièrement insoluble dans l'acide. L'excès du suroxyde de plomb n'est pas attaqué par l'acide incolore.

On trouve dans le commerce une sorte d'acide nitrique étendu qui porte le nom d'*eau-forte*, et qui n'a point de couleur. On tire cet acide du salpêtre mêlé, comme pour la préparation de l'acide sulfurique, avec du vitriol de fer calciné, sels qui échangent leurs éléments; la potasse du salpêtre se combine avec l'acide sulfurique du vitriol, d'où résulte du sulfate potassique; et l'acide nitrique avec l'oxyde ferrique, ce qui produit du nitrate ferrique, dont on peut aisément séparer l'acide à l'aide d'une température élevée. La distillation s'exécute dans de grandes cornues en fonte, tapissées en dedans d'une croûte épaisse d'oxyde rouge de fer, afin que l'acide ne les dissolve point. On reçoit l'acide nitrique dans de grands vaisseaux de verre contenant de l'eau. La chaleur décompose une grande partie de l'acide, ce qui fait que l'intérieur du vase devient rutilant; mais le gaz se dissout ensuite dans l'eau et absorbe la plus grande partie du gaz oxygène qui s'était dégagé. L'acide obtenu est rouge et assez concentré; mais on l'étend d'eau avant de le livrer au commerce. Par cette dilution, une partie de

l'acide nitreux se décompose en gaz oxyde nitrique, qui se dégage, et en acide nitrique, qui reste dans la liqueur. Cependant l'eau-forte conserve toujours une petite quantité d'acide nitreux, surtout lorsqu'elle a été préparée récemment, et c'est à cet acide qu'elle est redevable de l'odeur qu'on lui connaît. L'acide nitrique dilué et pur est inodore. L'acide nitreux restant peut être en partie décomposé, en partie expulsé par l'ébullition. Une eau-forte irréprochable doit avoir une densité de 1,22, être incolore, et ne laisser aucun résidu salin par l'évaporation sur un verre de montre.

Ure a dressé la table suivante, indiquant la quantité d'acide anhydre que contient l'acide nitrique ordinaire de diverses densités.

DENSITÉ.	QUANTITÉ d'acide pour cent.	DENSITÉ.	QUANTITÉ d'acide pour cent.	DENSITÉ.	QUANTITÉ d'acide pour cent.
1,5000	79,700	1,3783	52,602	1,1833	25,504
1,4980	78,903	1,3732	51,805	1,1770	24,707
1,4960	78,106	1,3681	51,068	1,1709	23,910
1,4940	77,309	1,3630	50,211	1,1648	23,113
1,4910	76,512	1,3579	49,414	1,1587	22,316
1,4880	75,715	1,3529	48,618	1,1526	21,519
1,4850	74,918	1,3477	47,820	1,1465	20,722
1,4820	74,121	1,3427	47,023	1,1403	19,925
1,4790	73,324	1,3376	46,226	1,1345	19,128
1,4760	72,527	1,3323	45,429	1,1286	18,331
1,4730	71,730	1,3270	44,632	1,1227	17,534
1,4700	70,933	1,3216	43,835	1,1168	16,737
1,4670	70,136	1,3163	43,038	1,1109	15,940
1,4640	69,339	1,3110	42,241	1,1051	15,143
1,4600	68,542	1,3056	41,444	1,0993	14,346
1,4570	67,745	1,3001	40,647	1,0935	13,549
1,4530	66,948	1,2947	39,850	1,0878	12,752
1,4500	66,151	1,2887	39,053	1,0821	11,955
1,4460	65,354	1,2826	38,256	1,0764	11,158
1,4424	64,557	1,2765	37,459	1,0708	10,361
1,4385	63,760	1,2705	36,662	1,0651	9,564
1,4346	62,963	1,2644	35,865	1,0595	8,767
1,4306	62,166	1,2583	35,068	1,0540	7,970
1,4269	61,369	1,2523	34,271	1,0485	7,173
1,4228	60,572	1,2462	33,474	1,0430	6,376
1,4189	59,775	1,2402	32,677	1,0375	5,579
1,4147	58,978	1,2341	31,880	1,0320	4,782
1,4107	58,181	1,2277	31,083	1,0267	3,985
1,4065	57,384	1,2212	30,286	1,0212	3,188
1,4023	56,587	1,2148	29,489	1,0159	2,391
1,3978	55,790	1,2084	28,692	1,0106	1,594
1,3845	54,993	1,2019	27,895	1,0053	0,797
1,3882	54,196	1,1958	27,098		
1,3833	53,399	1,1895	26,301		

En consultant cette table, on ne doit pas perdre de vue que, pour la dresser, *Ure* a employé de l'acide nitrique pur, et que si l'on veut s'en servir pour estimer la valeur de l'acide du commerce, la présence de l'acide nitreux et de l'acide chlorhydrique peut conduire à regarder l'acide examiné comme meilleur qu'il ne l'est réellement.

Si l'on se sert, pour préparer l'acide nitrique, d'un salpêtre qui, avant d'être soumis à la distillation, n'ait point été débarrassé soigneusement du sel marin, ce qui serait toujours la manière la plus économique d'avoir de l'acide nitrique pur, on obtiendra un acide mêlé d'acide chlorhydrique. Pour l'en purger, on le mêle avec une dissolution concentrée d'argent dans l'acide nitrique. L'argent se combine avec le chlore de l'acide chlorhydrique, d'où résulte du chlorure argentique insoluble, qui se précipite. Lorsque la liqueur s'est éclaircie, on la décante, et on la distille de nouveau, pour la débarrasser du nitrate argentique qu'on a été obligé d'y mettre en excès.

L'acide nitrique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Nitrogène.....	26,15	2
Oxygène.....	73,85	5

Son poids atomique est =677,36= et sa formule = $\text{N}^2\text{O}^5$  ou  $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{N}}$ . Sa capacité de saturation est d'un cinquième de la quantité d'oxygène qu'il contient, ou de 14,77. L'acide aqueux d'une densité de 1,521 est composé de 1 atome d'acide et de 1 atome d'eau = $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{H}}$ , et l'acide d'une densité de 1,42 contient 1 atome d'acide et 4 atomes d'eau, et a pour formule = $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{H}}^4$ .

L'acide nitrique est un des acides les plus forts, et ne le cède à cet égard qu'à l'acide sulfurique. Il constitue un des réactifs les plus indispensables au chimiste. La facilité avec laquelle il abandonne son oxygène le rend très-propre à oxyder d'autres corps par la voie humide, usage auquel on l'emploie le plus fréquemment. Dans la plupart des cas, il se réduit alors à l'état de gaz oxyde nitrique, qui commence bientôt à se dégager avec effervescence. Cette réaction est accompagnée de plusieurs phénomènes qui ne sont pas encore suffisamment expliqués. En général, l'acide nitrique contenant de l'acide nitreux oxyde plus facilement d'autres corps que quand il en a été débarrassé par l'é-

bullition. Un acide ainsi purifié commence difficilement à opérer la dissolution, et souvent il a besoin pour cela du concours de la chaleur; mais une fois que la dissolution a commencé, elle continue ensuite à des températures plus basses. L'explication de ce fait paraît être celle-ci : Dans l'acide nitrique pur il y a un équilibre de forces qui n'est pas facilement troublé, tandis que dans l'acide nitrique mêlé d'acide nitreux, cet équilibre n'a pas lieu. L'acide au maximum d'oxydation possède une affinité beaucoup plus forte pour l'oxyde qui doit se former, que l'acide nitreux. C'est pour cela que l'acide nitrique détermine la décomposition de l'acide nitreux de la même manière que l'acide sulfurique décompose l'eau au contact du zinc ou du fer, quoique l'affinité de l'oxygène pour l'hydrogène soit plus grande que celle de l'oxygène pour le soufre. Il en est de même dans le cas dont nous parlons. Quoique la force de combinaison entre le nitrogène et l'oxygène dans l'acide nitreux soit plus grande que celle entre l'acide nitreux et les deux atomes d'oxygène qui transforment cet acide en acide nitrique, c'est la décomposition de l'acide nitreux, qui est occasionnée par l'affinité beaucoup plus grande de l'acide nitrique pour les oxydes nouvellement formés.

Dans ces expériences, les divers degrés de concentration de l'acide ont également une grande influence, et l'acide nitrique concentré est souvent sans aucune action dans des cas où l'acide étendu réagit très-vivement. Cela a lieu toutes les fois que la combinaison de l'acide avec l'oxyde nouvellement formé est insoluble dans l'acide concentré, mais soluble dans celui qui est étendu. On peut se rendre sensible ce fait par les expériences suivantes : L'acide nitrique étendu dissout le plomb avec facilité, parce que le nitrate plombique est soluble dans cet acide; l'acide nitrique concentré, au contraire, ne l'attaque pas, parce que le sel plombique y est insoluble. Lorsqu'on mêle l'acide nitrique étendu avec de l'acide sulfurique, et qu'on verse le mélange sur du plomb, ce métal n'est pas dissous, parce que le sulfate plombique qui devrait prendre naissance est insoluble dans la liqueur acide. Par la même raison, l'acide nitrique au plus haut degré de concentration ne dissout ni le carbonate barytique, ni le carbonate sodique anhydre, parce que les nitrates barytique et sodique y sont insolubles. On peut faire bouillir, par exemple, des copeaux de fer ou d'étain avec l'acide dont la densité s'élève à 1,522, sans que ces



métaux soient attaqués. Le zinc s'y oxyde, au contraire, avec une violence extrême. L'action d'un acide dilué sur le fer est tellement vive, que, si l'on emploie le fer en limaille et qu'on verse dessus une certaine quantité d'acide qui ne soit pas trop grande, la masse entre en ignition après quelques instants. Si l'on jette un charbon ardent sur de l'acide nitrique très-concentré, il continue à brûler aux dépens de l'acide avec un éclat extraordinaire. L'acide nitrique dilué attaque la plupart des corps non oxydés, même à la température ordinaire de l'air. D'autres corps, par exemple le charbon et le soufre, ne s'y oxydent qu'à l'ébullition. Dans tous ces cas, l'acide se décompose en oxygène qui se combine avec le corps sur lequel il réagit, et en gaz oxyde nitrique qui se dégage avec effervescence. Rarement il est décomposé par un corps de manière qu'il se forme de l'acide nitreux dans la liqueur et qu'il ne se dégage pas de gaz. L'argent et le palladium offrent des exemples de cette espèce, lorsqu'ils se dissolvent dans l'acide à froid. Les corps qui développent du gaz hydrogène avec les acides étendus agissent de deux manières sur l'acide nitrique : tantôt ils le décomposent de telle sorte qu'il se dégage un mélange de gaz nitreux et de gaz oxyde nitrique; tantôt ils décomposent en même temps l'acide nitrique et l'eau, dans des proportions telles, que le nitrogène de l'acide se combine avec l'hydrogène de l'eau pour produire de l'ammoniaque, qui, en se portant sur une certaine quantité d'acide, forme du nitrate ammonique. C'est pourquoi, lorsqu'on traite des corps par l'acide nitrique, il se forme, dans beaucoup de cas, de l'ammoniaque, quoiqu'il soit impossible de s'apercevoir de sa production, si ce n'est en cherchant à constater sa présence dans la liqueur. Lorsqu'on fait dissoudre du zinc dans un acide nitrique très-étendu, il se forme en même temps du nitrate ammonique et du gaz oxyde nitreux; en oxydant l'étain par l'acide nitrique, on obtient le même sel et du gaz oxyde nitrique; enfin, lors de la dissolution du fer dans un acide très-dilué et exempt d'acide nitreux, il ne se développe point de gaz, mais le fer passe à l'état d'oxyde ferreux, en décomposant à la fois l'eau et l'acide dans des proportions telles, qu'il se produit un nitrate double ammonique et ferreux. Dans cette opération, le fer paraît se dissoudre comme un sel se dissout dans l'eau, et la température du liquide s'élève. Avec un acide plus concentré, ou à une température voisine de 100 degrés, il se dégage du gaz oxyde nitrique,

en même temps qu'il se forme du nitrate ammonique, et la liqueur contient ensuite du nitrate double ammonique et ferrique.—Les substances organiques sont attaquées, tant par l'acide concentré que par l'acide étendu. Le premier les convertit en grande partie en acide carbonique et en eau, et il en échauffe plusieurs assez pour qu'elles prennent feu. Par exemple, lorsqu'on mêle ensemble un sixième d'once d'huile de santal et un quart d'once d'acide nitrique fumant, il se manifeste une fumée rouge et épaisse, au milieu d'une vive effervescence, et la masse prend feu, en répandant une grande et belle flamme. Une demi-once d'huile de térébenthine mêlée avec  $\frac{1}{4}$  d'once d'acide nitrique concentré, s'enflamme également. L'acide nitrique étendu convertit la plupart des matières végétales et animales en acides oxalique, malique et carbonique, quelquefois aussi en une sorte de graisse et en acide cyanhydrique, ou aussi en diverses combinaisons tout à fait particulières, dont la description détaillée forme un chapitre à part dans la chimie végétale et animale. Presque toutes les substances animales sont teintes en jaune par lui. On se sert de cette propriété pour imprimer des figures jaunes sur des étoffes de laine colorée; car l'acide nitrique détruit la couleur de l'étoffe et la remplace par une teinte jaune. On emploie aussi l'acide nitrique en fumigations, dans les maladies contagieuses, surtout auprès des malades qui ne peuvent supporter le chlore. A cet effet, on se sert de nitre pulvérisé et d'acide sulfurique concentré, qu'on fait chauffer doucement ensemble dans une tasse. L'acide nitrique a en outre des usages très-multipliés dans les arts et les manufactures.

L'acide nitrique produit, avec un grand nombre de substances organiques, des acides copulés, qui seront décrits dans la chimie organique. Ces acides forment, avec les bases, des sels dans lesquels la copule se trouve combinée avec un nitrate, et qui sont faciles à reconnaître, en ce que, exposés à une chaleur forte et brusque, leur copule détone aux dépens de l'acide nitrique.

## 2. *Acide nitreux.*

La fumée rouge qui se forme pendant la préparation de l'acide nitrique, est un acide particulier, contenant moins d'oxygène, qu'on appelle *acide nitreux*. Cet acide a beaucoup d'affinité pour

l'acide nitrique, avec lequel il se combine en grande quantité, donnant lieu ainsi à l'acide rouge et fumant, qui porte le nom d'*acidum nitrosonitricum* dans la pharmacopée suédoise. On ne peut l'obtenir à l'état d'isolement qu'en mêlant du gaz oxyde nitrique avec un quart de son volume de gaz oxygène, et soumettant le mélange à un grand froid, sous l'influence duquel il se condense, d'après les expériences de *Dulong*, en un liquide vert foncé, qui devient incolore à  $-20^{\circ}$  et qui est très-volatil. Si l'on opère le mélange sur le mercure et à la température ordinaire de l'atmosphère, il se maintient sous la forme d'un gaz rouge jaunâtre foncé. Mis en contact avec l'air, il s'évapore rapidement et produit un gaz rouge. Une fois qu'il est mêlé avec un autre gaz, il faut un degré de froid très-considérable pour le condenser de nouveau.

*Persoz* croit avoir trouvé que l'acide produit par le procédé de *Dulong* ne contient point d'acide nitreux pur, mais qu'il renferme de l'acide nitrique à l'état de combinaison. Si cependant le gaz oxygène et le gaz oxyde nitrique se condensent dans la proportion indiquée, sans qu'il reste du gaz oxyde nitrique, la donnée de *Dulong* est exacte. Lorsqu'on fait usage d'une plus grande quantité d'oxygène, il se forme une autre combinaison, qui sera décrite plus tard; elle est identique avec celle qui se vaporise quand on distille l'acide nitrique rouge et fumant, et laisse ce dernier à l'état incolore.

*Persoz* assure que, lorsqu'on sature cette combinaison d'acide nitrique et d'acide nitreux à l'état anhydre avec du gaz oxyde nitrique également exempt d'eau, en faisant arriver ce dernier lentement et à une température très-basse, la majeure partie de l'acide nitrique peut être convertie en acide nitreux, sans qu'on parvienne à opérer ce changement dans la totalité de la matière. Dans cette expérience, la combinaison jaune rougeâtre prend d'abord une teinte verdâtre, puis elle devient verte, et en dernier lieu d'un bleu verdâtre; mais elle n'acquiert jamais une couleur bleue pure. Si l'on distille ensuite ce liquide dans une atmosphère privée de gaz oxygène et à une température peu élevée, en ayant soin de recueillir à part les premières portions qui passent, dans un récipient refroidi de plusieurs degrés au-dessous de zéro, on obtient une liqueur bleue, qui bout à  $-2^{\circ}$ , et est, d'après *Persoz*, un acide nitreux presque entièrement dépouillé d'acide nitrique.

Pour réussir, il faut employer une assez grande portion du liquide et ne pas continuer la distillation trop longtemps, avant de retirer le produit, sans quoi ce dernier contiendrait en mélange une partie de la combinaison de l'acide nitreux avec l'acide nitrique.

Mais toutes ces expériences ne montrent pas d'une manière certaine si l'acide nitreux peut exister à l'état isolé, et s'il y a un acide nitreux aqueux correspondant aux autres acides aqueux.

Lorsqu'on mêle cet acide avec de l'eau, il se décompose en partie, du gaz oxyde nitrique se dégage, au milieu d'une vive effervescence, et il se forme une combinaison d'acide nitrique, d'acide nitreux et d'eau. La même décomposition a lieu quand on essaye de le combiner avec des alcalis ou des terres, employés à l'état de dissolution étendue, ou mêlés avec beaucoup d'eau, cas dans lequel c'est ce liquide qui détermine la décomposition. Mais d'après les expériences de *Fritzsche*, la majeure partie de l'acide nitreux peut être combinée avec les bases, sans éprouver de décomposition, quand ces bases se trouvent à l'état de solution concentrée, ou qu'on ne fait que les humecter avec de l'eau lorsqu'elles sont insolubles, et qu'on condense alors le gaz acide nitreux à leur surface. En général, l'acide nitreux se décompose plus facilement que l'acide nitrique. De là vient qu'un acide nitrique qui contient de l'acide nitreux, a plus de pouvoir pour oxyder certains autres corps que n'en a l'acide nitrique pur.

Quoique l'acide nitreux ne soit pas susceptible de se combiner immédiatement avec les alcalis et les terres, cependant on peut obtenir des combinaisons de ce genre par des voies indirectes. Ainsi, en faisant rougir doucement du nitrate potassique ou barytique, il se dégage de l'oxygène, et il reste un nitrite soluble dans l'eau. Une autre manière de procéder consiste à dissoudre du nitrate plombique dans de l'eau, et à le faire bouillir avec du plomb métallique; d'où résulte du sousnitrite plombique, qu'on peut ensuite décomposer par un sursulfate, de manière que l'acide sulfurique se combine avec l'oxyde plombique, et l'acide nitreux se combine avec la base du sulfate.

L'acide nitreux est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Nitrogène.....	37,11	2
Oxygène.....	62,89	3

Son poids atomique est = 477,036, et sa formule =  $N^2O^3$  ou  $\ddot{N}$ .

Sa capacité de saturation est égale au tiers de la quantité d'oxygène qu'il contient, ou  $\approx 20,96$ . Plusieurs de ses sels ont une couleur jaune.

### 3. *Gaz oxyde nitrique (bioxyde d'azote).*

Ce degré d'oxydation du nitrogène est un gaz qu'on appelle aussi quelquefois tout simplement *gaz nitreux*. Il est produit dans la plupart des cas où l'acide nitrique est décomposé par les métaux ou par d'autres corps combustibles.

Le procédé par lequel on l'obtient le plus pur consiste à dissoudre du cuivre ou du mercure dans de l'eau-forte ordinaire, avec le secours de la chaleur. On opère la dissolution dans une petite cornue, qu'on emplît autant que possible, sans que la masse puisse s'en échapper pendant l'ébullition, et l'on ne commence à recueillir le gaz que quand il n'y a plus d'air atmosphérique dans l'appareil, ce qui arrive lorsque l'intérieur de la cornue n'est plus coloré en rouge. Il faut recueillir le gaz sur le mercure ou sur l'eau qui ait été bouillie, afin que le nitrogène de l'air contenu dans ce liquide n'altère point sa pureté.

Ce gaz est incolore. Il n'agit point sur les couleurs bleues végétales, mais il teint en jaune plusieurs matières animales. Il tue les animaux vivants, et éteint le feu. Sa densité, déterminée par l'expérience, est de 1,0392. L'eau en absorbe, d'après *Henry*, depuis un dix-huitième jusqu'à un vingtième de son volume, quand elle est purgée d'air; mais lorsqu'elle contient de l'air atmosphérique, elle en dissout jusqu'à 0,118 de son volume. Il se combine chimiquement avec les huiles grasses et volatiles, et en augmente la consistance.

Sa propriété la plus saillante consiste en ce qu'il produit, avec l'oxygène ou l'air atmosphérique, un gaz rouge, qui est de l'acide nitreux gazeiforme. 100 mesures de gaz oxyde nitrique en absorbent 25 d'oxygène pour se convertir en acide nitreux, 50 pour produire le double acide nitreux et nitrique, et 75 pour donner naissance à de l'acide nitrique. Pendant quelque temps, on a profité de cette propriété pour faire servir ce gaz à des expériences eudiométriques; mais on a fini par s'apercevoir qu'il fournissait des résultats inexacts, parce qu'il absorbait des quantités d'oxygène différentes en raison de la différence des mélanges.

Quand on mêle du gaz oxyde nitrique avec du gaz sulfide hydrique ou du gaz phosphure hydrique, ceux-ci sont décomposés en partie : il se dépose du soufre ou du phosphore, et le gaz se convertit en gaz oxyde nitreux. A une température élevée, par exemple, lorsqu'on le fait passer à travers un tube de verre rouge, ce gaz n'éprouve aucun changement. Mais si l'on introduit des corps combustibles dans le tube, il se décompose et se convertit en gaz nitrogène. La décharge électrique le transforme en gaz nitrogène et acide nitrique. Quand on le mêle avec du gaz hydrogène, et qu'on expose le mélange à l'action du platine en éponge, fraîchement calciné, il se convertit peu à peu en eau et en ammoniaque ; ce qui tient à ce que l'hydrogène, qui se combine avec les deux éléments du gaz, produit de l'eau avec l'un et de l'ammoniaque avec l'autre. Mêlé avec du gaz hydrogène, et enflammé, il brûle avec une flamme verte. Mêlé avec du sulfide carbonique gazeux, il donne une grande et belle flamme brillante et verdâtre, qui pour l'éclat approche de celle du zinc. Un mélange de quatre parties d'ammoniaque gazeuse et de cinq parties de gaz oxyde nitrique, peut être enflammé par l'étincelle électrique, et brûle avec détonation. Du phosphore enflammé et du charbon bien rouge, qu'on introduit dans du gaz oxyde nitrique, y brûlent avec le même éclat que dans le gaz oxygène ; au contraire, le soufre allumé s'y éteint. Le pyrophore (composé de soufre, de potassium, de charbon et d'alumine, qui est susceptible de s'enflammer spontanément) s'enflamme dans ce gaz et y brûle avec une belle flamme éclatante.

Le gaz oxyde nitrique est absorbé par l'acide nitrique concentré, qu'il colore en vert ou en rouge, suivant la quantité de ce dernier. D'après *Priestley*, 100 parties d'acide nitrique de 1,4 de densité, peuvent absorber 90 parties en poids de gaz oxyde nitrique. Si cette donnée est exacte, ce qui mérite d'être examiné, l'acide nitrique contenu dans la liqueur se trouve converti en majeure partie en acide nitreux. Si l'on fait passer du gaz oxygène à travers cet acide rouge, il se décolore peu à peu, en se combinant avec l'oxygène.

On a cru pendant longtemps que le nitrate de potasse, en se décomposant à une température rouge, avec dégagement de gaz oxygène, produisait d'abord du nitrite de potasse, et que ce dernier, en se décomposant à son tour, laissait une combinaison

d'oxyde nitrique et de potasse. Cependant, les expériences que *Mitscherlich* a faites dernièrement à ce sujet paraissent démontrer que, si l'on élève la température à un degré suffisant pour décomposer également l'acide nitreux, celui-ci se résout en ses principes, savoir, en gaz oxygène et en gaz nitrogène, qui se dégagent, tandis qu'il reste soit de la potasse, soit du suroxyde potassique. On n'a pu non plus obtenir de combinaison entre l'oxyde nitrique et la potasse, en laissant une dissolution de potasse caustique en contact avec le gaz oxyde nitrique. A la vérité, le volume du gaz diminue dans cette expérience; mais ce phénomène tient à ce que l'oxyde nitrique se transforme en acide nitreux, qui se combine avec la potasse, et en oxyde nitreux, qui reste.

Le gaz oxyde nitrique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Nitrogène.....	46,95	2
Oxygène.....	53,05	2

Le poids de son équivalent est = 377,036, et sa formule =  $\text{N}_2\text{O}_2$ . Sous forme de gaz, il renferme un volume d'oxygène et un volume de nitrogène, combinés sans condensation; d'où il suit que sa densité doit être = 1,0366.

Le gaz oxyde nitrique forme des combinaisons, tant avec certains acides qu'avec plusieurs sels.

*Sulfate d'oxyde nitrique.* Ce corps a été découvert en 1812 par *H. Davy*, et obtenu cristallisé à l'aide d'un mélange de gaz oxyde nitrique, de gaz oxygène et de gaz acide sulfureux. Tant que les gaz étaient parfaitement secs, il ne s'en déposa rien; mais dès qu'on y ajouta un peu d'eau ou qu'on les mêla à l'état humide, le vase de verre se couvrit intérieurement d'une croûte cristalline ayant l'aspect arborescent de la glace formée en hiver sur nos vitres. *H. Davy* regarda la formation de ce nouveau composé comme la clef de la théorie de la production de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb, au moyen de l'acide sulfureux et de l'air, et avec le concours du gaz oxyde nitrique. C'est ce qui engagea plusieurs chimistes à se livrer à des recherches sur la composition de ce produit; mais ils arrivèrent à des résultats si différents, qu'il était impossible d'en tirer une conclusion absolue. Pourtant, ces recherches eurent pour résultat de répandre l'opinion que ce corps était une combinaison d'acide sulfurique, d'acide nitreux et d'eau, jusqu'à ce qu'enfin *Henri Rose* en reconnut

la véritable nature, par des expériences qui furent confirmées plus tard par *Adolphe Rose* et par *de la Provostaye*. D'après *Henri Rose*, on l'obtient à l'état isolé par le procédé suivant : On prend un vase de verre, dont on couvre les parois internes d'une couche mince d'acide sulfurique anhydre, on en chasse l'air à l'aide d'un gaz sec et qui ne contienne point d'oxygène, tel que le gaz acide carbonique et le gaz nitrogène, et on y dirige du gaz oxyde nitrique parfaitement sec, dont on continue de faire arriver un courant lent. L'acide sulfurique absorbe le gaz peu à peu, de manière que la couche mince d'acide finit par en être entièrement saturée. Si l'on employait une couche épaisse d'acide sulfurique, il serait difficile de la saturer dans toutes ses parties.

*Adolphe Rose* se procura cette combinaison en faisant arriver dans de l'acide sulfurique concentré, de 1,85 densité, les vapeurs qui se dégagent lorsqu'on chauffe dans une cornue du nitrate plombique anhydre, jusqu'à ce qu'il soit parfaitement décomposé. Il obtint de cette manière un liquide vert jaunâtre, qui déposa des cristaux incolores. La partie liquide fut décantée, et après avoir placé les cristaux sur une capsule de porcelaine non dépolie, on les fit dessécher dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. La porcelaine poreuse absorba alors l'acide, et les cristaux, qui s'en trouvèrent ainsi débarrassés, furent obtenus à l'état sec.

*De la Provostaye* condensa du gaz acide sulfureux à l'aide d'un froid artificiel, et y recueillit le produit de la calcination du nitrate plombique. Il ferma ensuite hermétiquement le vase et l'abandonna à lui-même pendant trois jours, au bout desquels il y trouva une masse cristallisée et une autre liquide. L'expérience n'est cependant pas entièrement exempte de danger. Le flacon fait facilement explosion après qu'il a été fermé, et quand on l'ouvre, il s'en dégage toujours une quantité de gaz avec une violence presque explosive, après quoi la partie liquide se volatilise rapidement. Les cristaux en retiennent cependant une petite portion, qui s'en va tout à fait à  $+125^{\circ}$ .

Dans les cours de chimie on prépare cette combinaison très-facilement par le moyen suivant : On verse dans un flacon sec un peu d'acide sulfurique concentré, que l'on promène sur toute la surface, puis on y fait arriver un courant de gaz oxyde nitrique sous l'influence duquel les parois du flacon se tapissent bientôt de cristaux de sulfate d'oxyde nitrique.



Cette combinaison, telle qu'on l'obtient par l'acide sulfurique anhydre et le gaz oxyde nitrique, est incolore, amorphe et compacte. Elle ne répand point de fumée à l'air, fond à une température élevée, et se sublime sans altération. D'après *de la Provostaye*, elle entre en fusion à  $+ 217^{\circ}$ . Pendant le refroidissement, elle se prend en cristaux d'autant plus réguliers, que le refroidissement a été plus lent à s'opérer. Les cristaux sont des prismes rectangulaires. Son point d'ébullition est beaucoup plus élevé que son point de fusion. Exposée à l'air, elle éprouve un double changement : l'acide sulfurique en attire l'humidité, et le gaz oxyde nitrique s'oxyde à ses dépens et se convertit en acide nitreux, d'où résulte une combinaison liquide d'acide sulfurique aqueux et d'acide nitreux. En y ajoutant un peu d'eau, on voit paraître des vapeurs rouges, qui conservent cette couleur même dans une atmosphère exempte de gaz oxygène, ce qui prouve qu'elles consistent en acide nitreux, et non en gaz oxyde nitrique. Mais si on mêle la combinaison avec de l'eau avant de l'exposer à l'air, elle dégage du gaz oxyde nitrique, qui ne devient rouge que lorsqu'on le met en contact avec l'air ; si l'on chauffe alors doucement le mélange jusqu'à ce que le gaz soit parfaitement expulsé, il ne reste pas la moindre trace d'acide nitrique dans la liqueur, ce que l'on peut constater à l'aide du sulfate ferreux, ainsi que je le montrerai plus loin. Cette circonstance et le mode de préparation employé par *H. Rose*, prouvent suffisamment que cette combinaison n'est pas formée d'acide sulfurique et d'acide nitreux, comme on l'avait cru pendant longtemps.

Le sulfate d'oxyde nitrique est soluble dans l'acide sulfurique aqueux, que l'on peut ensuite séparer par la distillation, car il est plus volatil que le sulfate d'oxyde nitrique. La solution a une couleur jaune, tant qu'elle est chaude ; mais par le refroidissement elle devient incolore. L'oxyde nitrique est également chassé de cette solution sous forme de gaz, quand on l'étend d'une quantité suffisante d'eau.

D'après l'analyse à laquelle *H. Rose* a soumis la combinaison préparée à l'aide de l'acide sulfurique anhydre, le sulfate d'oxyde nitrique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Oxyde nitrique.....	27,33	1
Acide sulfurique....	72,67	2
		32.

Son poids d'équivalent est = 1379,396, et sa formule =  $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{S}}^2$ . L'acide sulfurique contenu dans ce corps renferme donc, comme dans les sulfates neutres, trois fois autant d'oxygène que l'oxyde avec lequel il est combiné.

*De la Prosvostaye* analysa la combinaison cristallisée qu'il avait préparée d'après sa méthode, et il y trouva 11,79 pour cent de nitrogène, et 27,78 pour cent de soufre, et admit que les 61,03 qui manquaient étaient de l'oxygène. Ce résultat correspond très-bien à la formule  $\ddot{\text{N}} + 2\ddot{\text{S}}$ , mais également bien à la formule  $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{S}}^2 + \text{H}$ ; il est possible que cette combinaison, qui n'est point décomposée par une petite quantité d'eau, contienne à l'état cristallisé 1 atome d'eau, tandis qu'elle est anhydre à l'état amorphe. *Kuhlmann* a trouvé que lorsqu'on mêle 1 poids d'atome d'acide sulfurique anhydre avec 1 poids d'équivalent d'acide nitrique de 1,521 densité, et qu'on distille le mélange, il se dégage du gaz oxygène et un peu d'acide nitrique rouge, tandis qu'il reste une combinaison d'acide sulfurique et d'oxyde nitrique, qui cristallise pendant le refroidissement. Cette combinaison doit donc renfermer l'atome d'eau de l'acide nitrique.

J'ai dit précédemment que l'acide nitrique anglais était souvent rendu impur par de l'acide et de l'oxyde nitrique. Lorsqu'on mêle l'acide nitreux ou l'acide nitrique rouge et fumant avec un excès d'acide sulfurique, l'acide nitreux se décompose en oxyde nitrique qui s'unit à l'acide sulfurique, et en acide nitrique qui y reste dissous. Si l'on distille cet acide sulfurique, il passe d'abord de l'acide nitrique, et le sulfate d'oxyde nitrique ne vient qu'à la fin, de sorte qu'à une certaine époque de la distillation le produit ne contient ni de l'acide nitrique, ni du sulfate d'oxyde nitrique. *Adolphe Rose* a fait connaître un procédé propre à constater si l'acide sulfurique dans lequel le sulfate ferreux a décelé la présence d'une des combinaisons du nitrogène avec l'oxygène; ne renferme que de l'oxyde nitrique, ou s'il contient en même temps de l'acide nitrique. A cet effet, on étend l'acide avec dix fois son poids d'eau, on chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il entre en ébullition, et on le laisse refroidir. Le gaz oxyde nitrique est alors complètement chassé; mais il n'en est pas de même de l'acide nitrique. Lorsqu'on rend ce dernier plus concentré en y ajoutant une portion plus grande d'acide sulfurique concentré et pur, addition sans laquelle la réaction n'est pas aussi sensible, et qu'on

y verse ensuite goutte à goutte une solution concentrée de sulfate ferreux, la liqueur se colore en rouge brun ou en brun noirâtre, quand elle contient de l'acide nitrique; dans le cas contraire, il n'y a point de réaction, le gaz oxyde nitrique ayant été éliminé par la dilution et l'ébullition. Du reste, *A. Rose* a proposé le bichromate potassique ou le surmanganate de la même base comme des réactifs propres à découvrir la présence du gaz oxyde nitrique dans un acide sulfurique incolore et exempt de mélanges organiques. A cet effet, on dissout une trace d'un de ces sels dans l'acide, ou bien dans un autre acide sulfurique pur, qu'on verse ensuite goutte à goutte dans celui qu'on veut examiner. En se dissolvant, le chromate potassique communique à la liqueur une couleur jaune, tandis que le surmanganate potassique la colore en rouge pourpre. Mais si l'acide sulfurique contient de l'oxyde nitrique ou de l'acide nitreux, ceux-ci réduisent l'acide chromique à l'état d'oxyde chromique, et l'acide surmanganique à l'état d'oxyde manganoux, et dans le premier cas la liqueur devient verte; dans le second, elle se décolore. Mais il importe avant tout que le réactif ne soit pas mis en excès, parce que sa couleur prédominante masquerait la réaction produite.

Le *nitrate d'oxyde nitrique* est ce corps rouge, extrêmement volatil, qui prend naissance quand 2 volumes de gaz oxyde nitrique et 1 volume de gaz oxygène se condensent mutuellement, ou qui distille, quand on expose l'acide nitrique fumant rouge à l'action d'une douce chaleur. Ce corps est connu depuis longtemps et a été considéré de différentes manières. Comme il contient, sous forme de gaz, 1 volume de gaz nitrogène et 2 volumes de gaz oxygène, on a été conduit à le regarder comme un degré particulier d'oxydation du nitrogène, que l'on crut d'abord être de l'acide nitreux, de sorte qu'on lui donna ce nom. Après la découverte de l'acide nitreux, l'école française l'appela tantôt *acide hyponitrique*, tantôt *vapeur nitreuse*. D'autres chimistes le regardèrent comme une combinaison chimique de 1 atome d'acide nitrique avec 1 atome d'acide nitreux, jusqu'à ce qu'enfin on connut la manière dont se comporte l'oxyde nitrique avec l'acide sulfurique, et qu'on fut ainsi conduit à penser qu'il se trouvait dans un rapport semblable avec l'acide nitrique.

Le nitrate d'oxyde nitrique peut être obtenu de différentes manières. Lorsqu'on mêle le gaz oxyde nitrique avec le gaz oxygène,

par exemple à volumes égaux, il ne se condense qu'une quantité de gaz oxygène égale à la moitié du volume du gaz oxyde nitrique, pourvu toutefois que la température ambiante soit assez basse; c'est donc la limite déterminée qui n'est point dépassée. Si les gaz employés sont parfaitement exempts d'eau, et que la température soit inférieure à  $-9^{\circ}$ , la combinaison prend la forme de cristaux incolores. *Péligot* prépare cette combinaison de la manière suivante : Le gaz oxyde nitrique est conduit d'abord à travers un tube rempli de morceaux d'hydrate potassique, où il est dépouillé tant de l'eau que de l'acide nitrique entraîné sous forme de vapeur, puis à travers un second tube qui contient de l'acide phosphorique anhydre, destiné à lui enlever les dernières traces d'humidité. De ce tube on le fait arriver, simultanément avec du gaz oxygène desséché de la même manière, dans les proportions les plus voisines de celles exigées par la combinaison, dans un tube de verre parfaitement desséché et entouré d'un mélange frigorifique, dont la température doit être inférieure à  $-9^{\circ}$ , et convient d'autant mieux qu'elle est plus basse. Les gaz se condensent alors l'un l'autre, et la combinaison cristallise en prismes transparents; mais elle prend la forme liquide lorsque les gaz contiennent la moindre trace d'humidité. Aussi n'obtient-on ces cristaux qu'au commencement de l'opération, et tant que les moyens employés à la dessiccation des gaz exercent toute leur action.

On peut obtenir la combinaison liquide, dans un état assez pur, en distillant un acide nitrique fumant d'un rouge très-foncé au bain-marie, refroidissant beaucoup le récipient, et ne continuant pas la distillation jusqu'à ce que l'acide qui reste dans la cornue devienne incolore. L'acide qui passe est d'un rouge foncé, et l'air du récipient mêlé de vapeurs rutilantes si foncées, qu'à une température de  $+18$  degrés il est absolument opaque. — *Mitscherlich* a trouvé que, si l'on soumet, dans cette opération, le récipient à un froid artificiel de  $-10$  degrés, et que la distillation ait lieu à une température qui augmente assez lentement pour qu'il passe le moins possible d'acide nitrique, il se rassemble dans le récipient deux espèces de liquides qui, après avoir été mêlés par l'agitation, se séparent de nouveau. Le liquide qui forme la couche supérieure, plus légère, est la combinaison d'acide nitrique et d'oxyde nitrique avec un très-léger excès du premier; et la couche inférieure est une dissolution de cette combinaison dans

l'acide nitrique, au degré de saturation que comporte la température, c'est-à-dire, avec une proportion d'environ  $\frac{1}{3}$  du poids de l'acide. Il est facile d'isoler ces liquides l'un de l'autre.

On peut aussi obtenir cette combinaison en décomposant du nitrate plombique sec, dans une cornue, par la chaleur rouge, et en dirigeant les substances gazeuses qui se dégagent dans un petit récipient, dont on abaisse la température jusqu'à  $-20$  degrés. *Péligot* assure que, quelque soin qu'on prenne pour débarrasser d'eau le nitrate plombique, les premières portions de la combinaison qui passent pendant la distillation du nitrate, contiennent toujours un peu d'eau qui empêche la cristallisation d'avoir lieu, tandis que le produit obtenu, après que le premier tiers qui a passé a été enlevé, cristallise, lorsque le récipient est maintenu à une température inférieure à  $-9^{\circ}$ .

On peut aussi se procurer cette combinaison en abondance, en chauffant dans un vase distillatoire un mélange de 1 partie d'amidon avec 10 parties d'acide nitrique de 1,3 à 1,4 densité, et recueillant les vapeurs rouges qui se dégagent dans un récipient refroidi jusqu'à  $-16^{\circ}$ ; mais par ce moyen on ne l'obtient pas à l'état anhydre.

Le nitrate d'oxyde nitrique possède les propriétés suivantes : Lorsqu'il est parfaitement anhydre, il cristallise lors de la condensation des gaz à une température inférieure à  $-9^{\circ}$ , en prismes incolores et transparents, dont le point de fusion est à  $-9^{\circ}$ . Une fois fondu, il ne reprend la forme cristalline pas même à  $-17^{\circ}$ . C'est pour cela que les cristaux ne peuvent être obtenus quand la condensation du gaz a lieu au-dessus de  $-9^{\circ}$ , ou qu'en se condensant il a pris la forme liquide. Son point d'ébullition est, d'après *Péligot*, à  $+22^{\circ}$ .

L'acide liquide condensé est rouge à la température ordinaire de l'air. A une température plus basse, sa couleur devient d'un jaune orangé; à  $-10$  degrés, il est jaune, et à  $-20$ , plus clair encore, ou même incolore. Sa densité est de 1,451. Il bout à  $+28$  degrés, et à  $-40^{\circ}$  il se prend en une masse blanche.

Ce double acide peut être mêlé avec une petite quantité d'eau sans qu'il se décompose; mais lorsqu'on y ajoute plus d'eau, il se dégage du gaz oxyde nitrique. En même temps, il commence à changer de couleur, et suivant les quantités d'eau dont on l'étend, il passe du rouge à l'orange, de celui-ci au jaune, puis au vert,

enfin au bleu pur, et se décolore tout à fait quand on le mêle avec plus d'eau encore. A chaque nouvelle addition d'eau, il se dégage du gaz oxyde nitrique, et quand l'eau ne produit plus de dégagement de gaz, on peut encore en développer un peu, en jetant dans la liqueur du sable, du verre en poudre ou d'autres corps pulvérisés indifférents.

La composition de ce corps, considérée comme un degré particulier d'oxydation du nitrogène, est :

	Centièmes.	Atomes.
Nitrogène.....	30,33	2
Oxygène.....	69,67	4

Son équivalent est = 577,036, et sa formule =  $\ddot{\text{N}}$ . Mais beaucoup de circonstances parlent en faveur de l'opinion qui admet une composition moins simple. Avec les mêmes quantités relatives de nitrogène et d'oxygène, il peut être composé de :

	Centièmes.	Équivalents.
Acide nitreux.....	57,66	1
Acide nitrique.....	41,34	1

Poids de l'équivalent, = 1154,072; formule =  $\ddot{\text{N}} + \ddot{\text{N}}$ .

Nous avons une espèce de combinaison correspondante de l'acide sulfurique avec l'acide sulfureux; mais si nous dirigeons notre attention sur l'analogie qu'offre la composition de ce dernier acide avec celle de l'oxyde nitrique, et qui consiste en ce que tous deux renferment 2 atomes d'oxygène; si de plus nous nous rappelons la combinaison correspondante de l'oxyde nitrique avec l'acide sulfurique, et si nous revenons sur ce que le corps en question prend naissance quand on sature l'acide nitrique concentré par le gaz oxyde nitrique, et sur ce qu'il se résout en ses parties constituantes par l'action de l'eau ou des bases salifiables, les analogies parlent évidemment en faveur de la manière de voir d'après laquelle sa composition est la suivante :

	Centièmes.	Équivalents.
Oxyde nitrique. ....	21,78	1
Acide nitrique.....	78,21	2

Équivalent = 1631,08; formule =  $\ddot{\text{N}} + 2\ddot{\text{N}}$ . Par la suite, nous ferons connaître plusieurs combinaisons que différents oxydes du même radical forment entre eux. On a donc quelque raison de les considérer comme étant composées de l'oxyde le plus infé-

rieur et de l'oxyde le plus élevé, qui s'accordent avec les proportions relatives des parties constituantes, parce qu'ils se trouvent dans la plus grande opposition électrique. Il ne résulte cependant pas de là qu'ils doivent sans exception subir un partage en ce sens, car les circonstances qui influent sur la réaction produisent quelquefois un partage dans les degrés d'oxydation intermédiaire. Ainsi, la combinaison de 1 atome d'oxyde manganeux avec 1 atome d'oxyde manganique, se résout tantôt en ces deux oxydes, tantôt en 2 atomes d'oxyde manganeux et 1 atome de suroxyde de manganèse (1); pareillement, le nitrate d'oxyde nitrique est décomposé tantôt en 1 atome d'oxyde nitrique et 2 atomes d'acide nitrique, tantôt en 1 atome d'acide nitrique et 1 atome d'acide nitreux, suivant les circonstances qui produisent la séparation. Par rapport aux phénomènes de partage, on peut donc indifféremment donner la préférence à l'une ou à l'autre des dernières manières de considérer la composition.

Le nitrate d'oxyde nitrique n'est obtenu pur et libre de tout mélange d'acide nitreux que lorsqu'on condense le gaz oxyde nitrique par le gaz oxygène mis en excès. Si l'on fait arriver du gaz oxyde nitrique dans cette combinaison, elle se décompose de la manière indiquée plus haut; il se forme de l'acide nitreux, et on obtient un mélange de cet acide avec le nitrate d'oxyde nitrique. Dans le même état se trouve l'acide que l'on obtient en faisant arriver du gaz oxyde nitrique dans l'acide nitrique d'un certain degré de concentration, jusqu'à ce que la liqueur soit saturée de gaz. Si l'on évalue la quantité de gaz oxyde nitrique qui, suivant *Priestley*, est absorbée par une quantité déterminée d'acide nitrique, on voit de suite que la majeure partie de l'acide nitrique a été transformée en acide nitreux, et qu'une faible portion seulement s'est conservée à l'état de nitrate d'oxyde nitrique. C'est sans doute à la présence accidentelle d'une quantité plus ou moins grande d'acide nitreux qu'il faut attribuer qu'on obtient, en saturant le corps rouge par des solutions alcalines concentrées, un nitrate, et en même temps un nitrite alcalin, avec dégagement de gaz oxyde nitrique.

(1) Toutefois, on reconnaît facilement que ce dernier mode de combinaison n'est pas le véritable, en ce que dans la combinaison  $Mn + \frac{Mn}{2}$  l'oxyde manganique peut être remplacé par l'oxyde ferrique, l'oxyde chromique et d'autres oxydes composés de 2 atomes de radical et de 3 atomes d'oxygène.

Les changements de couleur qui surviennent quand on mêle le nitrate d'oxyde nitrique avec de l'eau, proviennent de l'acide nitreux. Ce phénomène paraît s'expliquer de la manière suivante : La combinaison supporte une addition d'eau jusqu'à ce que  $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{N}}^2 + 2\text{H}$  se soit formé. Par une plus grande quantité d'eau la combinaison se décompose ; mais dans ce cas le gaz oxyde nitrique exerce son action réduisante sur l'acide nitrique, et ce qui ne s'en dégage pas instantanément sous forme de gaz, convertit une portion de cet acide en acide nitreux, d'où il résulte un mélange aqueux d'acide nitrique et d'acide nitreux, qui est d'abord vert, puis bleu, et se décolore tout à fait quand on l'étend davantage, sans que cependant l'acide nitreux soit détruit, puisque l'acide ainsi affaibli est coloré en vert par le bichromate potassique, et dégage du gaz oxyde nitrique par l'effet de l'ébullition qui décompose l'acide nitreux en gaz oxyde nitrique et en acide nitrique.

Le gaz oxyde nitrique se combine encore avec d'autres acides. Nous verrons plus loin qu'il existe un phosphate d'oxyde nitrique. Lorsqu'on fait arriver du gaz fluoride borique dans de l'acide nitrique de 1,521 densité, il produit, en s'y condensant, le même effet que l'acide sulfurique anhydre. Il se combine avec l'atome d'eau de l'acide nitrique, et ce dernier est décomposé en gaz oxygène et en nitrate d'oxyde nitrique. En distillant la combinaison, ce dernier s'en va, et il reste un liquide sirupeux qui consiste en fluoborate d'oxyde nitrique, et d'où l'on peut expulser l'oxyde nitrique en l'étendant d'eau. Du reste, les propriétés de cette combinaison n'ont pas été étudiées jusqu'à présent.

L'oxyde nitrique forme, avec l'acide sulfureux, un acide copulé, qui est composé de  $\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{N}}$ , mais qui n'est stable qu'à l'état de combinaison avec les plus fortes bases, et se décompose lorsqu'on cherche à le mettre en liberté par d'autres acides, ou à le transporter sur des bases plus faibles ; dans ces cas l'acide sulfureux s'oxyde aux dépens de l'oxyde nitrique, et passe à l'état d'acide sulfurique, tandis qu'il se dégage du gaz oxyde nitreux.

Pour ce qui concerne les combinaisons de l'oxyde nitrique avec les sels, dont je parlerai, du reste, à l'article particulier de chaque sel, je ne citerai ici que les composés qu'il forme avec les sels à base d'oxyde ferreux et avec les sels haloïdes correspondants.



Lorsque la solution aqueuse d'un pareil sel est mise en contact avec du gaz oxyde nitrique, elle l'absorbe rapidement, en se colorant d'abord en brun, et prenant à la fin une teinte brune d'un noirâtre opaque. Si l'on mêle la solution saturée de gaz avec de la lessive de potasse caustique, l'alcali se combine avec l'acide, et l'oxyde nitrique avec l'oxyde ferreux, lequel est précipité. Si on le dissout alors dans un autre acide, on obtient une solution d'un brun noirâtre, semblable à la première, quand on a eu soin d'empêcher la combinaison précipitée d'absorber de l'oxygène, pour lequel elle a beaucoup d'affinité.

Le changement de couleur qu'éprouvent les sels ferreux sous l'influence du gaz oxyde nitrique, est un excellent réactif pour constater la présence de l'acide nitrique ou de l'oxyde nitrique. Le meilleur moyen de l'appliquer a été indiqué par *Desbussayns de Richemont*; il permet de reconnaître l'acide nitrique dans une liqueur qui n'en contient que  $\frac{1}{24000}$ . A cet effet, on prend une petite quantité, par exemple 1 gramme, de la liqueur à examiner, on y ajoute quatre à six fois son poids d'acide sulfurique concentré et exempt d'oxyde nitrique et d'acide nitreux, et l'on fait tomber dans ce mélange acide une ou deux gouttes d'une solution concentrée de sulfate ferreux dans l'eau, après quoi on mêle bien la liqueur en l'agitant, et l'on continue d'ajouter successivement et goutte à goutte, de la solution de fer, en ayant toujours soin de bien remuer la liqueur. Si celle-ci contient de l'acide nitrique, les premières gouttes du sel ferreux décomposent l'acide; il se forme un sel ferrique, et en même temps de l'oxyde nitrique, qui se combine avec l'acide sulfurique. Lorsqu'on a mis assez de sel ferreux pour opérer la décomposition de tout l'acide nitrique, l'oxyde nitrique se combine avec le sulfate ferreux ajouté, et produit la solution brune dont nous venons de parler, et dont la couleur peut devenir d'un brun noirâtre, si la quantité d'acide nitrique est considérable. Mais lorsqu'il y a seulement des traces d'acide nitrique, la liqueur devient rose, ou bien d'un rouge brun, si la portion d'acide est un peu plus grande. L'addition de l'acide sulfurique, dans cette expérience, a pour but de retenir tout l'oxyde nitrique, jusqu'à ce que l'acide nitrique soit entièrement décomposé. Il favorise aussi la sensibilité de la réaction à un tel degré, que dans des cas où elle ne se manifeste pas sans acide sulfurique, elle apparaît sur-le-champ quand on ajoute cet acide.

Si la liqueur examinée ne contient que de l'oxyde nitrique, elle est colorée en brun par la première goutte de sel ferreux.

Le gaz oxyde nitrique a trouvé une application dans les arts, dont j'ai déjà parlé en traitant de la préparation de l'acide sulfurique dit anglais. Respiré, il produit une mort certaine, en se combinant, dans la trachée-artère et dans les poumons, avec de l'oxygène, et en formant de l'acide nitreux ou du nitrate oxyde nitrique, réaction par laquelle les voies respiratoires sont attaquées sans remède.

#### 4. *Gaz oxyde nitreux.*

Lorsqu'on soustrait au gaz oxyde nitrique une partie de son oxygène, il se convertit en un autre gaz, qui est l'*oxyde nitreux* (*protoxyde d'azote*), et qui diffère très-essentiellement du gaz oxyde nitrique. On l'obtient en renfermant ce dernier sur une dissolution de sulfide potassique, ou sur un mélange de soufre, de limaille de fer et d'eau, ou enfin sur de la limaille de fer humide; le gaz oxyde nitrique abandonne une partie de son oxygène à ces corps, et perd la moitié de son volume.

On peut aussi obtenir le gaz oxyde nitreux, soit en dissolvant du zinc dans de l'acide nitrique très-étendu, soit en transformant lentement l'alcool en éther par l'acide nitrique, soit enfin en mêlant du gaz oxyde nitrique avec du gaz phosphure hydrique, ou en le faisant passer sur du fer rougi au feu. Mais le meilleur procédé consiste à le préparer avec le nitrate ammonique; ce sel, dont je parlerai dans la suite, doit être préparé pour cela avec de l'acide nitrique exempt d'acide chlorhydrique; et lorsqu'on se sert d'eau-forte ordinaire, il faut commencer par y verser du nitrate argentique, jusqu'à ce qu'on ne voie plus paraître de précipité, ou que l'acide chlorhydrique soit décomposé par l'oxyde argentique, et séparé à l'état de chlorure argentique; on décompose ensuite le nitrate argentique en excès par du carbonate ammonique, on filtre la liqueur, et on l'évapore pour la faire cristalliser. Le sel est introduit dans une cornue garnie d'un tube propre à conduire les gaz (fig. 1, pl. I), et qu'on chauffe à la flamme d'une lampe ou sur quelques charbons. Il commence par se fondre, puis il entre en ébullition, et le gaz se dégage en grande quantité. S'il paraît des vapeurs blanches dans la cornue, la chaleur est trop forte, et

une partie du sel se sublime. Dans cette décomposition, l'hydrogène de l'ammoniaque se combine avec l'oxygène de l'acide nitrique, pour produire de l'eau, et son nitrogène avec le gaz oxyde nitrique (qui se formerait sans cela par la décomposition de l'acide), pour donner naissance à de l'oxyde nitreux; de sorte que lorsqu'on a bien conduit l'opération, le nitrate ammonique ne fournit que du gaz oxyde nitreux et de l'eau. On reçoit ce gaz sur une dissolution saturée de sel commun dans l'eau. Lorsqu'on prend pour cela de l'eau pure, elle absorbe une partie du gaz, ce qui fait éprouver beaucoup de perte. Quand on prépare le gaz avec du sel impur, contenant du chlore, il se produit d'abord une certaine quantité de chlore, qui se mêle avec le gaz, et dont on ne peut pas le débarrasser en l'agitant avec de l'eau, parce que tous deux sont à peu près également solubles dans ce liquide. Il faut donc, dans ce cas, le laver avec une solution de potasse caustique ou avec de l'eau de chaux. Un autre genre d'impureté du gaz peut provenir de ce qu'en le préparant avec du nitrate ammonique, on pousse trop le feu : il se dégage alors une certaine quantité d'ammoniaque non décomposée, et l'acide nitrique n'est réduit qu'en gaz oxyde nitrique, qui se mêle avec l'oxyde nitreux, mais qu'on peut enlever presque entièrement par le moyen d'une dissolution de vitriol de fer.

Le gaz oxyde nitreux a été découvert, en 1776, par *Priestley*. *Davy* découvrit, en 1800, son action sur la respiration, et reconnut les propriétés qui le rendent si remarquable. Enfin, *Faraday* constata, en 1823, qu'on peut le condenser et le réduire à l'état liquide par une forte compression. On procède à cet effet de la même manière que pour la condensation du gaz cyanogène, avec la différence qu'on introduit du nitrate ammonique dans le tube, et qu'il est nécessaire d'employer un tube beaucoup plus fort. On chauffe l'extrémité de ce tube, dans laquelle est contenu le sel, tandis qu'on a soin de refroidir l'autre. La chaleur décompose le nitrate, et il se rassemble, dans la portion refroidie, deux liquides, dont l'inférieur est une dissolution concentrée d'oxyde nitreux dans l'eau, et le supérieur l'oxyde nitreux lui-même condensé. A la température de  $+7$  degrés, ce gaz exige une pression de cinquante atmosphères; de manière que les tubes dans lesquels on fait l'expérience sont fort sujets à se briser, et que celle-ci exige, par conséquent, beaucoup de précautions. Dans cet état,

L'oxyde nitreux est un liquide sans couleur et très-coulant, qui réfracte la lumière moins qu'aucun autre liquide connu. Il conserve encore sa liquidité à  $-23$  degrés. Lorsqu'on chauffe l'extrémité du tube qui le renferme jusqu'à  $+10$  degrés, en refroidissant l'autre jusqu'à  $-18$  degrés, il entre en ébullition, et se distille dans l'extrémité froide. Si l'on casse le tube, il se convertit en gaz avec explosion.

A l'état gazeux, l'oxyde nitreux est sans couleur et sans odeur. Il est plus pesant que l'air atmosphérique; sa densité, déterminée par l'expérience, est  $= 1,527$ . L'eau le dissout et en absorbe les trois quarts de son volume; elle acquiert ainsi une faible saveur douceâtre, et une légère odeur, qui n'est pas désagréable. L'alcool en absorbe un peu plus d'une fois et demie son volume. (*Voy.* la table page 419.)

Il n'éprouve aucune altération de la part du gaz oxyde nitrique, et n'est point dissous, comme lui, par les sels d'oxyde ferreux. Mêlé avec du gaz hydrogène, et enflammé, il brûle avec une forte détonation. Si l'on mêle du gaz oxyde nitreux pur avec du gaz phosphure trihydrique, il ne subit aucun changement; mais si l'on ouvre le flacon contenant le mélange, celui-ci prend feu et brûle en détonant. Ce phénomène tient à ce que le gaz phosphure trihydrique ne peut pas s'enflammer de lui-même dans le gaz oxyde nitreux, mais que quand le mélange entre en contact avec l'air, il s'enflamme à l'orifice du flacon, et brûle ensuite instantanément dans le vase, aux dépens de l'oxyde nitreux. L'expérience est belle et facile à faire, sans qu'on ait à craindre que le vase se brise, surtout lorsqu'on opère sur un flacon dont la capacité n'exède pas deux à trois pouces cubes.

Une allumette enflammée, qu'on plonge dans ce gaz, y brûle avec les mêmes phénomènes que dans le gaz oxygène, et une allumette qui n'est qu'en ignition s'y enflamme avec violence. Du soufre allumé, qui brûle avec une flamme faible, s'y éteint tout à fait; celui qui brûle avec une flamme vive, ou qui est éparé à la surface d'un petit morceau de bois dont l'inflammation a lieu en même temps, continue à brûler, non pas avec une flamme d'un bleu clair, comme dans le gaz oxygène, mais avec une flamme d'un rouge jaunâtre, teinte en rose sur les bords. Du phosphore allumé qu'on y introduit, brûle avec les mêmes phénomènes que dans le gaz oxygène; mais ce corps ne peut pas s'y allumer,

même lorsqu'on l'y touche avec des corps chauffés au rouge, à moins que le gaz ne contienne de l'air atmosphérique; car alors le phosphore y prend feu avec une grande facilité. Le charbon et le fer y brûlent comme dans le gaz oxygène. En général, cependant, les corps exigent, pour prendre feu dans ce gaz, un degré de chaleur supérieur à celui qui leur est nécessaire pour s'enflammer dans le gaz oxygène.

Les animaux et les hommes qui respirent ce gaz éprouvent une saveur douceâtre, particulière et agréable, qui semble remplir tous les poumons. Quand il est exempt d'air atmosphérique, et qu'avant de le respirer on a bien vidé les poumons d'air, on tombe dans une sorte d'ivresse agréable, qui dure une ou deux minutes, et qui disparaît sans laisser de suites fâcheuses. L'expérience se fait au moyen d'une bourse en baudruche, garnie d'un tube assez large, qu'on tient dans la bouche, et par lequel on inspire et expire successivement le gaz, en tenant les narines fermées. Le volume du gaz diminue rapidement dans cette opération, et, de trois à quatre pintes, il ne reste que quelques pouces cubes au bout d'une minute. L'ivresse peut aller jusqu'à la perte de connaissance, lorsqu'on prolonge beaucoup l'inspiration. Du reste, on n'a pas observé que le gaz exerçât d'influence fâcheuse sur la santé, et les inconvénients que certains expérimentateurs ont éprouvés de sa part tenaient à du chlore, qui s'y trouve mêlé lorsqu'on s'est servi d'un sel impur pour le préparer, ou à du gaz oxyde nitrique, qui peut s'y trouver aussi, soit quand la chaleur a été trop forte pendant la préparation du gaz, soit quand le sel contenait du nitrate argentique ou cuivrique. Dans tous les cas, il faut, avant de se livrer aux expériences de la respiration, introduire une petite quantité de gaz dans le poumon, pour s'assurer s'il est exempt de chlore ou de gaz oxyde nitrique, dont la présence se décèle sur-le-champ par un sentiment désagréable d'âcreté, ou même de suffocation dans la trachée-artère. En général, on doit poser en principe qu'il ne faut pas respirer un gaz qui n'est point pur dès l'origine, attendu que jamais on n'est certain de le purifier assez, par les lavages, pour qu'il soit possible de le respirer sans inconvénient. La propriété qu'il a de causer l'ivresse lui a fait donner le nom de *gaz hilarant*. Il est dissous par le sang, auquel il communique une couleur purpurine. Une petite quantité de ce gaz est décomposée dans la respiration. Un animal qu'on

y tient renfermé meurt, par les effets prolongés de l'ivresse.

Il résulte des expériences de *Davy* que le gaz oxyde nitreux peut se combiner avec les alcalis fixes, et produire ainsi des sels particuliers, qui ont une saveur particulière, âcre, brûlante, alcaline. Ces combinaisons ne peuvent être obtenues qu'en introduisant un mélange d'alcali caustique et de sulfite alcalin dans du gaz oxyde nitrique; celui-ci abandonne son oxygène à l'acide sulfureux, et le gaz oxyde nitreux, au moment même de sa production, se combine avec l'alcali libre. Mais la combinaison ne peut pas s'opérer d'une manière directe, et une dissolution alcaline caustique n'absorbe pas plus de ce gaz que l'eau pure. Ces combinaisons cristallisent, et sont décomposées par les plus faibles acides, même par l'acide carbonique de l'air, qui en dégagent l'oxyde nitreux. Elles détonent faiblement avec les corps combustibles, et sont d'ailleurs peu connues. En faisant rougir le nitrate barytique, il se forme une combinaison de baryte et de gaz oxyde nitreux, qu'on a pris pour du suroxyde barytique, et qu'un feu plus fort peut décomposer. Lorsqu'on le traite par un courant de gaz oxygène, dans un tube de porcelaine incandescent, le nitrate barytique abandonne du gaz oxyde nitreux et passe, en absorbant le gaz oxygène, à l'état de suroxyde barytique.

L'oxyde nitreux est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Nitrogène.....	63,9	2
Oxygène.....	36,1	1

Son poids atomique est = 277,036; sa formule =  $N^2O$  ou  $\dot{N}$ . A l'état gazeux, il contient 2 volumes de gaz nitrogène et 1 volume de gaz oxygène, condensés de 3 à 2 volumes. Sa densité, calculée d'après cette composition, est 1,5286.

La composition des oxydes de nitrogène a été reconnue par *Gay-Lussac*, et elle lui a servi à mettre en évidence la belle loi, découverte par lui, de la proportion relative des volumes des corps simples gazéiformes dans les gaz composés. Il les a analysés, après en avoir pris exactement le volume, en y chauffant du potassium, qui, à une température élevée, jouit de la propriété d'enlever l'oxygène à la plupart des corps oxydés, et qui, dans le cas actuel, a laissé du gaz nitrogène et s'est transformé en potasse. L'oxyde nitreux a fourni un volume de gaz nitrogène égal au sien et le gaz oxyde nitrique un volume moitié moindre. Connaissant

la densité tant du gaz nitrogène que des gaz employés, il était facile de calculer la composition de ceux-ci, ou la quantité d'oxygène enlevée par le potassium.

La manière la plus sûre de connaître la composition des deux acides consiste à décomposer leurs sels ammoniacaux par la distillation sèche. Le nitrate ammoniac se convertit en gaz oxyde nitreux et eau, et le nitrite ammoniac en gaz nitrogène et eau, ce qui ne peut se concilier avec aucun autre mode de composition que celui dont j'ai parlé précédemment. En conséquence, le gaz nitrogène peut se combiner avec  $\frac{1}{2}$ , 1,  $1\frac{1}{2}$  et  $2\frac{1}{2}$  volumes de gaz oxygène, ou, si nous doublons son volume, 2 volumes de gaz nitrogène se combinent avec 1, 2, 3 et 5 volumes de gaz oxygène. Le degré qui manque ici, celui de 2 volumes avec 4, existe dans la combinaison de l'acide nitrique avec l'acide nitreux.

Jusqu'à présent on n'a pas cherché à tirer parti, en médecine, de la propriété enivrante du gaz oxyde nitreux; mais cet objet méritait bien d'être examiné par des médecins instruits. Ce gaz est absorbé par le sang dans les poumons, ainsi que je le dirai plus amplement dans la Chimie organique; il communique au sang une teinte plus foncée, de sorte que la couleur rouge des lèvres et des ongles prend un aspect bleuâtre, tandis que le teint de la figure devient blême et livide comme celui d'un mort, ce qui contraste d'une manière frappante avec l'expression de vivacité et de gaieté que le visage prend involontairement pendant la courte ivresse due à l'inspiration du gaz. *H. Davy* reconnut, par des expériences auxquelles il se livra lui-même, que le gaz perd, par le mélange avec l'air, sa force enivrante, et qu'il n'offre pas le moindre inconvénient quand il est mêlé avec l'air qu'on respire. Il résulte de là que des expériences faites dans le but d'employer ce gaz comme médicament n'offriraient point de danger, si on ne le faisait pas respirer trop longtemps aux malades. Jusqu'à présent on a eu pour son emploi des répugnances, fondées sur ce que des chimistes qui avaient essayé de le respirer, sans s'être assurés auparavant, par des expériences, qu'il était exempt de chlore ou de gaz oxyde nitrique, avaient failli être asphyxiés par ces mélanges gazeux. Mais ces mélanges de gaz étrangers sont faciles à éviter. Toute personne qui une fois a éprouvé les sensations que donne la respiration du gaz pur, reconnaît, en respirant une petite portion de gaz, aussitôt que celui-ci arrive à la glotte, s'il est rendu

dangereux par la présence de ces gaz étrangers, et alors elle arrête l'inspiration. Lorsque le gaz est pur, on éprouve une sensation agréable dès la première inspiration, et la trachée-artère et les poumons semblent se remplir d'une substance douceâtre; dans le cas contraire, une sensation désagréable et des picotements surviennent, et durent pendant quelque temps, même quand l'inspiration n'a pas été achevée. Les sensations agréables ont lieu avant que l'enivrement commence à se manifester. Je le répète, un gaz qui, lorsqu'on essaye de le respirer, produit des picotements, ne vaut pas la peine qu'on le dépouille du chlore par un alcali caustique, ni du gaz oxyde nitrique par le sulfate ferreux; car, par ces réactifs, on ne l'obtient jamais assez pur pour qu'il puisse être inspiré sans inconvénient. Il faut qu'en le préparant on remplisse avec soin toutes les conditions nécessaires pour l'obtenir immédiatement à l'état de pureté.

### III. ACIDES ET OXYDES DU PHOSPHORE.

#### 1. *Acide phosphorique.*

L'acide phosphorique se rencontre en petite quantité dans la nature, et toujours combiné avec des bases. C'est dans les os des animaux qu'on le trouve le plus abondamment, à l'état de phosphate calcaïque. Les plantes tirent ce sel de la terre, les animaux herbivores le reçoivent des plantes, et les animaux carnivores l'empruntent des animaux qui leur servent de nourriture.

Nous avons vu que le phosphore possède, comme le soufre, plusieurs états allotropiques. Il produit aussi deux acides isomériques; mais nous ne sommes pas en état de décider si les propriétés différentes de ces acides proviennent de l'allotropie du radical ou d'une juxtaposition inégale des atomes, ou de l'une et l'autre de ces circonstances.

Cette manière de se comporter avait longtemps échappé à l'attention des chimistes. On fut conduit à la découvrir par l'expérience, qui démontra que l'acide phosphorique préparé par la voie humide pouvait être mêlé avec une solution d'albumine dans toutes les proportions, sans que l'albumine en fût coagulée, comme elle l'est par les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique. Alors *Engelhart* assura que cette donnée n'était pas exacte



et que l'acide phosphorique coagulait aussi l'albumine. A l'occasion des expériences qui suivirent ces données contradictoires, *Engelhart* se souvint que l'acide phosphorique dont il fit usage avait été obtenu par la combustion du phosphore, et employé après avoir été dissous dans l'eau. Il trouva ensuite que le même acide perdait la propriété de coaguler l'albumine, quand on le laissait pendant quelques jours dissous dans l'eau, et il en conclut que l'acide préparé par la combustion du phosphore avait d'autres propriétés que celui préparé par la voie humide, mais qu'il passait à ce même état, très-peu de temps après avoir été dissous dans l'eau, et instantanément quand on chauffait la dissolution jusqu'au point d'ébullition.

Peu de temps après, *Clarke* découvrit que le phosphate sodique chauffé au rouge possédait, après avoir été redissous dans l'eau, d'autres propriétés qu'avant d'avoir été exposé à l'action de la chaleur rouge. Il observa que le sel ordinaire, qui contient beaucoup d'eau de cristallisation et la perd très-facilement par l'efflorescence, retient cependant 1 atome d'eau avec tant de force, qu'il ne l'abandonne qu'à la chaleur rouge, et que le sel qui n'a pas été dépouillé de cet atome d'eau, se trouve, après avoir été redissous, à l'état primitif, tandis qu'on obtient, en expulsant cet atome d'eau, un phosphate sodique, doué de propriétés différentes. Il donna à l'acide de ce sel le nom d'acide pyrophosphorique, dérivé de  $\pi\upsilon\rho$ , feu.

Les données de *Clarke* déterminèrent *Graham* à se livrer à des recherches plus étendues sur cet objet. Il en résulta que l'acide phosphorique et les phosphates peuvent être obtenus en trois modifications différentes. La première est l'acide qu'on obtient par la combustion du phosphore, et qui est contenu dans les surphosphates chauffés au rouge; la seconde se trouve dans la modification du phosphate sodique découverte par *Clarke*, et la troisième est l'acide phosphorique, préparé par la voie humide, et contenu dans les sels qu'il forme. *Graham* a trouvé que la propriété chimique par laquelle ces acides diffèrent essentiellement entre eux, consiste en ce que, pour former des sels neutres, le premier se combine avec 1 atome des bases qui contiennent 1 atome d'oxygène, le second avec 2, et le troisième avec 3 atomes. Cette manière de voir n'est cependant pas tout à fait exacte, car le deuxième et le troisième de ces acides ont la même capacité de saturation, et le

troisième forme des combinaisons basiques, qui contiennent 3 ou un plus grand nombre d'atomes de base, propriété qu'on ne reconnaît ni au premier ni au second. Une combinaison de 1 atome d'acide phosphorique de la troisième modification avec 3 atomes d'un alcali est tellement alcaline, qu'elle en devient presque caustique; mais *Graham* a pris pour 1 atome de gaz l'atome d'eau qui, ainsi que nous l'avons dit plus haut, exige la chaleur rouge pour être expulsé.

Pour distinguer ces modifications de l'acide phosphorique, on place à la gauche du nom générique et un peu au-dessus, les lettres *a*, *b*, *c*, et on désigne le premier par acide <sup>a</sup>phosphorique, le second par acide <sup>b</sup>phosphorique, et le troisième par acide <sup>c</sup>phosphorique. En outre, on leur a donné différents noms, et appelé le premier *acide métaphosphorique*, le second *acide paraphosphorique*, et le troisième *acide phosphorique ordinaire*.

Ces acides ont tous trois la même composition et le même poids atomique. Ils sont formés de :

	Centièmes.	Atomes.
Phosphore. ....	43,96	2
Oxygène. ....	56,04	5

Poids atomique = 892,285; formule = P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> ou  $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$ .

1. *Acide <sup>a</sup>phosphorique, acide métaphosphorique.* On obtient cet acide très-facilement et à peu de frais, par la combustion du phosphore dans l'air exempt d'humidité, à l'aide du procédé suivant. On prend un grand matras de verre tubulé (A, fig. 2, pl. II); plus il est grand, mieux cela vaut. On en ferme le col hermétiquement à l'aide d'un bouchon de liège épais et compacte, que traversent deux tubes. L'un d'eux, le tube BC, est en porcelaine; il est droit et dépasse le bouchon, en haut, de quelques pouces, tandis que l'autre extrémité descend jusqu'à 1  $\frac{1}{2}$  à 2 pouces du fond du matras. L'extrémité supérieure B est munie d'un bouchon de liège qui ferme bien. A l'extrémité inférieure se trouve suspendue, par un fil de platine, une petite capsule de porcelaine D. Cette capsule peut aussi être placée sur un petit morceau de pierre ponce qui repose immédiatement sur le fond du matras, et que l'on a eu soin de bien calciner auparavant et de laisser refroidir sous une cloche de verre, au-dessus de l'acide sulfurique. Le second tube, EF, est en verre; il peut être beaucoup plus étroit, et doit se terminer immédiatement au-dessous du bouchon, dans

l'intérieur du matras ; en dehors et à un pouce au-dessus du bouchon, il est recourbé à angle droit.

Par la tubulure du matras on introduit, comme le montre la figure, un tube de verre GH, qui est adapté à un bon bouchon de liège, et dont l'extrémité G se trouve à une faible distance de la petite capsule D, vers laquelle il est légèrement recourbé, de sorte que le courant d'air, qui le traverse, se dirige sur la capsule. Ce tube se trouve, à l'autre extrémité H, joint hermétiquement, à l'aide d'un tube de caoutchouc, à un long tube chargé de chlorure calcique, ou à un autre appareil propre à la dessiccation de l'air qui afflue dans le matras par le tube HG. D'une manière semblable, l'extrémité E du tube supérieur EF est mise en rapport avec un tube de verre long et un peu large, IK, dont l'extrémité opposée communique avec un appareil aspirateur. Le tube IK est, à ses deux extrémités, fermé par des bouchons que traversent des tubes de verre d'un diamètre semblable à celui du tube EF. Devant le bouchon de l'extrémité K on peut placer un peu de coton légèrement comprimé, pour retenir la matière entraînée par le gaz, sous forme de poussière. On met alors en activité l'appareil aspirateur, qui fait sortir l'air du matras ; celui-ci se trouve remplacé par de l'air desséché, affluant par le tube HG. Aussitôt que l'appareil a été rempli d'air sec, on enlève le bouchon B du tube BC, et on introduit dans ce dernier un petit morceau de phosphore bien sec, qui tombe par le tube dans la capsule D, où il est enflammé à l'aide d'un tube de verre chauffé, que l'on fait arriver jusqu'à lui, et que l'on retire ensuite sur-le-champ. Cela étant fait, on replace le bouchon et on fait de nouveau jouer l'appareil aspirateur. Le phosphore brûle alors et se transforme en acide, et l'air impropre à la combustion est enlevé par le tube EF, tandis qu'il en arrive de nouveau par le tube HG. L'acide phosphorique se précipite dans le matras sous forme de flocons blancs, et la partie qui ne s'y dépose pas en sort sous forme de fumée, et se condense dans le tube IK, dans lequel le coton en retient les dernières traces. Dès qu'un morceau de phosphore est brûlé, on le remplace par un autre, après avoir cependant attendu quelques instants, pour que l'appareil, s'il était devenu très-chaud, puisse se refroidir. Quand une nouvelle portion de phosphore arrive dans la capsule, celle-ci est ordinairement si chaude, que le phosphore s'y enflamme sur-le-champ. On peut continuer de cette

manière tant qu'il reste du phosphore à brûler. De tous les procédés pour préparer l'acide phosphorique au moyen du phosphore, celui-ci est le moins dispendieux.

L'acide phosphorique qui résulte de cette combustion est volumineux, floconneux et léger. Il se dépose en majeure partie au fond du matras, mais il en adhère beaucoup aussi aux parois internes de ce dernier. On le verse rapidement dans un flacon parfaitement sec, et on l'y comprime. Le flacon doit être fermé avec un bouchon à l'émeri qui joint bien, dont on enduit de suif la partie supérieure, et qu'on ajuste solidement dans le col du flacon, pour que l'humidité de l'air ne puisse pas y pénétrer. La portion d'acide phosphorique qui ne peut être assez rapidement retirée du matras, est dissoute dans l'eau et conservée pour servir sous forme de dissolution. L'acide contenu dans la capsule peut être souillé par des substances provenant de cette dernière, et que l'acide lui a enlevées à l'aide de la haute température employée; de plus, il renferme de l'oxyde de phosphore. On le dissout dans l'eau, on filtre la solution pour la débarrasser de l'oxyde de phosphore, et on s'en sert dans des cas où il n'est pas nécessaire d'avoir un acide parfaitement pur. Ordinairement sa quantité est peu considérable.

L'acide phosphorique obtenu par le procédé qui vient d'être décrit, se présente sous forme d'une poudre blanche et légère, dans laquelle on ne découvre pas, sous le microscope, la moindre trace de cristallisation. Elle est fortement compressible. La manière dont se comporte cet acide à une température élevée n'est pas bien connue. *Humphry Davy* nous apprend que cet acide entre d'abord en fusion, et se volatilise ensuite au-dessus de la chaleur rouge; d'où il suit qu'il affecte la forme de gaz au moment où il prend naissance, et se condense quand il est refroidi par l'air qui afflue. *Scheele* l'a également trouvé volatil. Il possède une grande affinité pour l'eau; lorsqu'on le fait tomber dans ce liquide, on entend un bruit semblable à celui que produirait un fer rouge, et provenant de la chaleur qui se dégage aux points où l'acide et l'eau se trouvent en contact. Néanmoins, une partie de l'acide reste dans l'eau sous forme de masses translucides, qui ne se dissolvent entièrement qu'au bout de quelque temps. Cette tendance de l'acide phosphorique à se combiner avec l'eau a été appliquée dans plusieurs cas, et on en a tiré parti pour dessécher des gaz;

car le pouvoir de l'acide phosphorique d'absorber l'eau, est bien supérieur à celui du chlorure calcique. Beaucoup de substances organiques se décomposent quand on les chauffe avec l'acide phosphorique anhydre : l'hydrogène et l'oxygène qui entrent dans leur composition se convertissent en eau, tandis que le restant des corps élémentaires se maintient à l'état de combinaison et forme un nouveau corps.

L'acide <sup>a</sup>phosphorique se combine avec 1 atome d'eau. Mais il est très-difficile de produire ce composé exempt d'une combinaison de l'acide <sup>b</sup>phosphorique avec l'eau. On peut cependant l'obtenir dans cet état de pureté, en mêlant l'acide <sup>a</sup>phosphorique aqueux, pendant qu'il fond, avec un excès d'acide phosphorique anhydre, et continuant de chauffer le mélange jusqu'à ce que l'excès de l'acide anhydre se soit volatilisé. L'acide <sup>a</sup>phosphorique aqueux reste alors à l'état fondu, et se prend, par le refroidissement, en un verre transparent. Il est alors  $\equiv \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$ , et contient 11,195 pour cent d'eau. Il se dissout dans l'eau sans subir d'altération; mais, dans cette dissolution, il passe bientôt à l'état d'acide <sup>b</sup>phosphorique, et celui-ci se transforme de son côté en acide <sup>c</sup>phosphorique. Si l'on sature la solution récemment préparée, avec 1 atome d'alcali pour 1 atome d'acide, la modification *a* se maintient dans le sel. La marque distinctive de l'acide <sup>a</sup>phosphorique consiste en ce qu'il précipite les solutions d'oxyde argentique et de chaux sous forme de masses blanches et gluantes, qui ressemblent à la térébenthine.

Les modifications qui suivent sont converties en acide <sup>a</sup>phosphorique, quand on combine 1 atome avec 1 atome de base, qu'on évapore la combinaison jusqu'à siccité et qu'on la chauffe ensuite au rouge. L'eau par laquelle on la traite dissout alors un <sup>a</sup>phosphate, et d'acide qu'il était auparavant, le sel est devenu neutre. Avant la calcination, le sel acide décompose le carbonate sodique avec effervescence; mais après avoir été exposé à l'action de la chaleur rouge, la solution aqueuse du sel n'expulse l'acide carbonique qu'à l'aide de l'ébullition et en donnant naissance à un <sup>b</sup>phosphate. Lorsqu'on évapore du phosphate alcalin, on n'obtient pas de corps salin, mais une masse gluante, dès que la concentration a atteint un certain degré. Si la solution aqueuse d'un pareil sel est abandonnée à elle-même pendant un espace de temps

un peu long, par exemple pendant un an, la majeure partie de l'acide passe à l'état d'acide <sup>6</sup>phosphorique, et la solution devient acide.

2. *Acide <sup>6</sup>phosphorique, acide paraphosphorique.* Cet acide prend naissance quand on expose un phosphate neutre à l'action de la chaleur rouge. Ordinairement on emploie à cet effet du <sup>6</sup>phosphate sodique. Lorsqu'après la calcination on dissout le sel dans l'eau, et qu'on mêle la solution avec du nitrate argentique, on obtient un précipité blanc, qui n'est ni poisseux, ni semblable à la térébenthine, comme l'est celui produit par l'acide <sup>6</sup>phosphorique. Du sel argentique précipité on peut, après l'avoir lavé, séparer l'acide <sup>6</sup>phosphorique, en y ajoutant une quantité bien proportionnée d'acide chlorhydrique, qui forme du chlorure argentique, et met en liberté l'acide <sup>6</sup>phosphorique, qu'on filtre sur-le-champ. Mais, dans cet état, il n'est pas de longue durée. Immédiatement après la filtration, il précipite encore l'albumine, et donne, avec le nitrate argentique, un précipité blanc; mais au bout de quelques heures il s'est transformé en acide <sup>6</sup>phosphorique, de sorte qu'il ne précipite plus l'albumine, et forme, avec le nitrate argentique, un précipité jaune. Plus la solution est étendue, plus cette conversion s'opère rapidement; à l'état de solution très-concentrée, il se conserve plus longtemps. Si l'on fait bouillir la solution, la transformation a lieu avec rapidité. On peut obtenir cet acide à l'état aqueux, en évaporant une solution d'acide phosphorique, et en la chauffant à la fin, dans un creuset de platine, jusqu'au rouge naissant. Après le refroidissement, il reste une masse incolore, transparente et un peu molle, qui est de l'acide <sup>6</sup>phosphorique aqueux, composé, d'après les expériences de *Dulong*, de 79,4 parties d'acide phosphorique et de 20,6 parties d'eau, ce qui doit faire, d'après le calcul, 79,864 parties d'acide, et 20,136 parties d'eau, =  $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$ . Dissous dans l'eau, cet acide se comporte comme celui obtenu par la décomposition du sel argentique.

*Péligot* a trouvé, dans une solution concentrée d'acide phosphorique longtemps conservée, deux espèces de cristaux, dont l'une s'était assemblée à la surface, l'autre au fond de la liqueur; l'espace entre les deux cristallisations était occupé par un liquide sirupeux de 1,7 densité. Les cristaux qui s'étaient formés à la sur-

face de la solution étaient de l'acide phosphorique aqueux. Ceux qui avaient pris naissance au fond étaient grenus, et renfermaient 23 pour cent d'eau; excès qui tient sans doute à ce qu'il était impossible de les séparer parfaitement de l'eau mère sirupeuse. On a donc tout lieu de penser qu'ils consistaient en  $\text{H}^{\cdot}\text{P}^{\cdot}$ .

3. *Acide phosphorique, acide phosphorique ordinaire.* On peut l'obtenir de plusieurs manières. On le prépare soit en acidifiant le phosphore par la voie humide, au moyen du chlore ou de l'acide nitrique, soit en se procurant des phosphates de chaux, de baryte ou d'oxyde plombique, et en décomposant ces sels par la digestion avec de l'acide sulfurique étendu.

Le procédé le plus commode et le plus facile consiste à faire bouillir doucement une partie de phosphore avec douze d'acide nitrique pur (résultant, par exemple, d'un mélange de quatre parties d'acide fumant et huit d'eau). Le phosphore s'oxyde aux dépens de l'acide, et il se dégage une grande quantité de gaz oxyde nitrique. Le mieux est de procéder à cette opération dans une cornue garnie d'un récipient tubulé, afin de recueillir l'acide qui s'échappe en même temps que le gaz. Dans ce cas, tout le phosphore ne passe pas immédiatement à l'état d'acide phosphorique, mais on obtient un mélange d'acide phosphorique et d'acide phosphoreux. La liqueur qui distille est suivie d'une fumée d'acide phosphoreux et même de vapeur de phosphore. Au commencement, l'action du phosphore est si violente, qu'on ne doit en mettre qu'une petite portion; mais plus tard on peut en ajouter d'autant plus, que la quantité déjà dissoute est plus grande. L'acide nitrique qui a passé dans le récipient est cohobé, et quand tout le phosphore a été dissous, on distille la majeure partie de la liqueur, qui, lorsqu'elle a atteint un certain degré de concentration, recommence à dégager du gaz oxyde nitrique. La portion de phosphore qui n'avait pas été convertie en acide phosphorique passe alors, aux dépens de l'acide nitrique, à un plus haut degré d'oxydation. A la fin, il reste un acide sirupeux, qui, comme le sulfate d'oxyde nitrique, est jaune tant qu'il est chaud, et incolore après le refroidissement. On le verse alors dans un vase de platine, et on le chauffe jusqu'à ce que tout l'acide nitrique se soit volatilisé; vers la fin de cette opération, il se dégage encore une fois du gaz oxyde nitrique, qui provient probablement de ce que l'acide phos-

phorique s'était combiné avec de l'oxyde nitrique, qui est expulsé par la chaleur. En dernier lieu, on chauffe l'acide jusqu'au rouge obscur. Après le refroidissement, il se trouve à l'état d'acide phosphorique aqueux, qui est transformé, par l'action d'une chaleur plus intense, en acide phosphorique aqueux. Ce dernier se présente, après le refroidissement, sous forme d'une masse dure, incolore, vitrifiée, qui est déliquescence à l'air libre, et se dissout facilement dans l'eau, en dégageant beaucoup de chaleur, et repassant à l'état d'acide phosphorique.

On peut aussi extraire l'acide phosphorique des os. La cendre des os est aux quatre cinquièmes composée de phosphate calcique. On retire l'acide phosphorique de ce sel par le procédé suivant. On calcine les os à blanc, et on les traite par l'acide nitrique jusqu'à ce que celui-ci ne dissolve plus rien. Alors on filtre la liqueur, on l'étend d'eau, et on y verse une dissolution d'acétate ou de nitrate plombique, jusqu'à ce que le mélange ait acquis une saveur sucrée. Quand on se sert d'acétate plombique pour opérer la précipitation, le précipité contient quelquefois une petite quantité de phosphate calcique, qu'il est cependant très-facile de décomposer en ajoutant au mélange un léger excès d'acétate plombique, avec lequel on le laisse en digestion pendant quelques heures. L'acide phosphorique s'unit au plomb, et forme un sel insoluble dans l'eau, qui se précipite, tandis que la chaux reste combinée avec l'acide nitrique ou acétique. Le précipité obtenu est porté sur un filtre, bien lavé avec de l'eau bouillante, séché et calciné jusqu'au rouge, pour le débarrasser des matières combustibles qui pourraient s'y trouver mêlées. On décompose ensuite le phosphate plombique en le faisant digérer dans de l'acide sulfurique étendu, qui s'empare de l'oxyde, avec lequel il produit du sulfate plombique insoluble; tandis que l'acide phosphorique, mis en liberté, se dissout dans l'eau dont l'acide sulfurique était étendu. 100 parties de phosphate plombique calciné exigent 33,25 d'acide sulfurique pesant 1,85, et étendu de douze à seize parties d'eau. L'acide obtenu est filtré et évaporé jusqu'à consistance de sirop; après quoi on le fait rougir dans un creuset de platine, pour le débarrasser de l'eau et de l'acide sulfurique mis en excès. Si l'on s'aperçoit qu'il contient du plomb, on le fait traverser par un courant de gaz sulfide hydrique avant de l'évaporer; ou bien, lorsqu'il a pris la consistance sirupeuse,



on le dissout dans l'alcool, qui précipite le sel de plomb.

Une autre manière de préparer cet acide, pour les besoins de la médecine, consiste à faire digérer une partie d'os calcinés dans les deux tiers de son poids d'acide sulfurique concentré, préalablement étendu de dix parties d'eau. On obtient ainsi du sulfate calcique, qui reste en grande partie indissous, et une dissolution de surphosphate calcique, qu'on sépare de la matière non dissoute par la filtration. La liqueur est mêlée ensuite avec de l'ammoniaque caustique, qui précipite du sousphosphate calcique, et se combine avec l'acide en excès, donnant naissance à du phosphate ammonique, qui reste en dissolution. On évapore ensuite la liqueur, on la filtre de temps en temps, pour la séparer du gypse qui se précipite, on dessèche le sel, et on lui fait subir la fusion ignée avec précaution dans un creuset de platine; l'ammoniaque se dégage, en boursofflant la masse, et l'acide reste pur.

Quelquefois l'acide phosphorique est arsénifère, soit qu'on l'ait préparé en traitant le phosphore par l'acide nitrique, ou extrait des os au moyen de l'acide sulfurique. Dans les deux cas, l'arsenic provient de l'acide sulfurique qui, ainsi que nous l'avons déjà vu, est souvent arsénifère, et communique à l'acide phosphorique l'arsenic qu'il contient, et qui se trouve réduit en même temps que l'acide phosphorique, quand on emploie celui-ci à la préparation du phosphore. On doit donc toujours s'assurer si l'acide phosphorique qu'on a préparé ne contient point d'arsenic. A cet effet, on le dissout dans l'eau, on fait arriver de l'acide sulfureux dans la solution, et bouillir celle-ci jusqu'à ce que ce dernier acide soit expulsé. L'acide arsénique se trouve alors réduit à l'état d'acide arsénieux; et en faisant passer dans la liqueur un courant de gaz sulfide hydrique, l'arsenic est précipité sous forme de sulfure jaune. Si l'on négligeait de faire intervenir l'acide sulfureux, on pourrait facilement être induit en erreur, parce que l'acide arsénique est décomposé très-difficilement par le sulfide hydrique. L'excès de ce dernier est chassé par l'ébullition. L'acide phosphorique et les produits dans lesquels il entre ne doivent jamais être employés en médecine, sans qu'on y ait constaté l'absence de l'arsenic, ou éliminé ce corps si les produits phosphorés en contiennent.

On peut obtenir l'acide phosphorique sous la forme de cristaux, en abandonnant pendant quelque temps l'acide solidifié,

après la caléfaction, dans un vaisseau couvert, mais non fermé. Ces cristaux sont ou des prismes quadrilatères légèrement obliques, ou des prismes hexaèdres aplatis, terminés par des sommets à quatre faces et ayant un clivage parallèle aux faces du prisme. Quelquefois ils sont aciculaires, réunis sous la forme de barbe de plumes. Pendant que l'acide tombe peu à peu en déliquescence, il se forme des cristaux, qui ne tardent pas à se liquéfier à leur tour, si l'on ne ferme pas le vase à temps. D'après les expériences de *Brandes*, ils renferment 3 atomes d'eau =  $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{H}}}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$ , ce qui, d'après le calcul, fait 72,56 d'acide et 27,44 parties d'eau.

L'acide phosphorique a une saveur acide franche, qui n'est nullement caustique. Lorsqu'on l'évapore et qu'on le chauffe à la fin jusqu'au rouge, dans un creuset de platine ouvert, il commence à se volatiliser sous la forme d'une fumée visible. C'est en général un phénomène assez commun que de voir des acides qui supportent la fusion à la chaleur rouge, se volatiliser en petite quantité avec des vapeurs aqueuses. Pour empêcher cet effet d'avoir lieu, il suffit de couvrir le creuset de son couvercle; on peut alors élever la chaleur jusqu'au rouge blanc, sans que l'acide entre en ébullition. Dans ce cas, il perd de l'eau, et d'autant plus, que l'action de la chaleur a plus de durée. Après avoir été maintenu pendant peu de temps au rouge naissant, il est encore mou après le refroidissement, de sorte qu'on peut y enfoncer une baguette de verre; dans cet état, il contient encore de l'eau. On ne sait pas à quelle température l'acide <sup>γ</sup>phosphorique se transforme en acide <sup>α</sup>phosphorique, et quelle connexion il y a entre cette transformation et la quantité d'eau éliminée par la chaleur. Au moment de la transformation de plusieurs <sup>γ</sup>phosphates en <sup>α</sup>phosphates, par la caléfaction, on voit un phénomène lumineux, comme s'il s'opérait une combustion; ce phénomène n'étant suivi ni d'une augmentation ni d'une diminution de poids, il résulte probablement de ce que l'acide phosphorique passe d'un état isomérique à l'autre. Cette ignition est surtout éclatante avec le surphosphate magnésique dépouillé préalablement de toutes les matières volatiles, au moyen d'un degré précis de chaleur.

Lorsque l'acide phosphorique qu'on veut obtenir à l'état solide par l'évaporation de sa dissolution, contient des substances étrangères et fixes, celles-ci exercent une grande influence sur sa so-

lubilité, après la fusion. Quand on verse de l'eau sur l'acide vitrifié, il s'opère souvent des ruptures tellement violentes à sa surface, que des parcelles de l'acide sont détachées et lancées à une grande hauteur dans le liquide, ou même au-dessus des bords du vase, si la couche d'eau est mince et que le vase ne soit pas très-élevé. Quelquefois l'acide paraît être tout à fait insoluble, et l'on ne voit pas s'arrondir ses arêtes et ses pointes aiguës; cependant il commence à se dissoudre après quelque temps, et l'on trouve à la fin qu'il s'est dissous complètement. Néanmoins, si l'acide a pu se combiner, lors de la fusion, avec une quantité assez grande de chaux, d'alumine ou de silice, il n'est presque plus soluble après le refroidissement. Voilà pourquoi l'on ne doit fondre cet acide ni dans des vaisseaux de poterie, ni dans des vaisseaux de verre. Quant aux creusets d'argent, lorsqu'on l'y traite à la fusion, il devient presque toujours argentifère; de sorte que les creusets de platine sont les seuls qu'on puisse employer à cet usage. Mais il n'y a pas jusqu'aux creusets de platine que cette opération n'expose à différents accidents capables de les endommager. En effet, supposons que l'acide contienne des substances combustibles, par exemple, des parcelles de charbon qui pourraient y être tombées, du papier, quelque matière extractive provenant des opérations précédentes, etc.; ces substances, bien qu'incapables par elles-mêmes de réduire l'acide phosphorique, opéreront néanmoins ce phénomène, aux endroits où elles toucheront le platine, en vertu de l'affinité de ce métal pour le phosphore. Il se produira, par conséquent, du phosphore de platine, qui, en pénétrant à travers le métal, perforera le creuset. Quand on craint de pareils accidents, on mêle l'acide phosphorique avec un peu d'acide sulfurique concentré, lequel se décompose avant l'acide phosphorique, et dont il est ensuite facile de débarrasser ce dernier.

La capacité de saturation de l'acide <sup>a</sup>phosphorique est égale à  $\frac{1}{6}$  de l'oxygène qu'il contient = 11,21, et il ne peut entrer en combinaison avec plus de 1 atome de base, sans passer à une autre modification. Les acides <sup>b</sup> et <sup>c</sup>phosphorique ont la même capacité de saturation; elle est =  $\frac{2}{5}$  de leur oxygène = 22,42, ou, en d'autres termes, 2 atomes de base se combinent avec 1 atome d'acide; mais il existe entre ces deux acides la différence que l'acide <sup>b</sup>phosphorique ne peut se combiner avec une plus grande quantité de

base, c'est-à-dire, qu'il ne peut former des sels basiques sans se convertir en acide phosphorique. A la vérité, on a prétendu que la vraie capacité de saturation de l'acide phosphorique était  $\approx 33,63$ , ou 3 atomes de base sur 1 atome d'acide; mais cette assertion est fondée sur ce qu'un phosphate alcalin retient un des atomes d'eau, avec lesquels il peut se combiner, avec une force si grande, que la chaleur rouge est nécessaire pour l'en dépouiller. Cet atome fut considéré comme un troisième atome de base; manière de voir qui manque de justesse sous plusieurs rapports. La propriété d'enchaîner un ou deux atomes d'eau avec une force très-grande et qui exige, pour être vaincue, la chaleur rouge, est commune aux sels de plusieurs acides, mais ne constitue pas un caractère général, puisqu'elle se présente pour certaines bases, et non pour d'autres. Ainsi, le sulfate potassique ne contient point d'eau combinée, tandis que le sulfate zincique, qui se combine avec 7 atomes d'eau, en retient un atome avec tant de force, qu'il ne l'abandonne qu'à la chaleur rouge. On commettrait donc une grande erreur si l'on partait de là pour calculer la capacité de saturation de l'acide sulfurique. Si l'on sature l'acide phosphorique avec 3 atomes de potasse ou de soude, on peut obtenir des sels qui renferment 3 atomes de base sur 1 atome d'acide; mais leur saveur alcaline est presque caustique, et ils attirent l'acide carbonique de l'air. Ces propriétés ne peuvent servir de caractère à un sel neutre. On a aussi invoqué, pour appuyer l'idée d'une plus forte capacité de saturation de l'acide phosphorique, l'expérience d'après laquelle l'acide phosphorique, versé goutte à goutte dans une solution neutre de nitrate argentique, donne un précipité de sel argentique jaune, formé de 1 atome d'acide phosphorique et de 3 atomes d'oxyde argentique. Mais il arrive à beaucoup de sels métalliques d'être dissous par une certaine portion peu forte d'eau, puis décomposés, par une portion plus grande, en acide libre qui reste dans la liqueur, et en un sel basique qui est insoluble. La même chose a lieu dans le cas présent. Lorsqu'on traite le sel argentique jaune par l'acide phosphorique jusqu'à ce que celui-ci n'en dissolve plus rien, et qu'on évapore la dissolution, on obtient des cristaux incolores de phosphate argentique neutre. Si l'on décante alors l'eau mère acide, et qu'on verse de l'eau sur les cristaux, ceux-ci se décomposent, et le sous-sel jaune reste sans se dissoudre. La chaux a beaucoup plus d'affinité pour l'acide phos-

phorique que n'en possède l'oxyde argentique. Il existe un sel qui renferme 2 atomes de chaux, et un autre, qu'on rencontre dans le règne minéral, qui en contient 3 atomes sur 1 atome d'acide. Mais si l'on dissout l'un de ces sels dans l'acide chlorhydrique et qu'on le précipite de la dissolution par l'ammoniaque, on obtient, dans les deux cas, le même précipité, et celui-ci renferme plus de 2 atomes, mais moins de 3 atomes de chaux sur 1 atome d'acide phosphorique. Ce précipité est le phosphate calcique qui est contenu dans les os des animaux, et dont la composition remarquable sera décrite avec soin à l'article des *Sels*. En un mot, il est très-difficile d'obtenir, par des moyens artificiels, une combinaison de 1 atome d'acide phosphorique et de 3 atomes de chaux; d'où il résulte avec assez de certitude que la manière de voir d'après laquelle 1 atome d'acide phosphorique est neutralisé par 3 atomes de base, n'a aucun fondement.

Du reste, l'acide phosphorique offre, à l'état de modification *b* et *c*, une particularité qui consiste en ce que les dissolutions des sels qu'il forme réagissent à la manière des acides ou des alcalis. Ceux qui renferment 1 atome d'alcali sur 1 atome d'acide rougissent le papier de tournesol et ont une saveur acide, tandis que ceux qui contiennent 2 atomes d'alcali ramènent au bleu le papier de tournesol rougi, et ont une saveur alcaline. Si l'on mêle les dissolutions de ces sels dans une proportion telle qu'elles n'altèrent pas la couleur du papier de tournesol, et qu'on les évapore dans cet état, on obtient d'abord des cristaux du sel à 2 atomes de base, qui réagit à la manière des alcalis, après quoi cristallise celui qui contient 1 atome de base et exerce une réaction acide.

En récapitulant tout ce qui vient d'être dit sur les acides du phosphore, on est conduit à penser que, selon toute apparence, il n'en existe que deux modifications isomériques, l'une formée par les acides *a* et *b* phosphoriques, et l'autre par l'acide *c* phosphorique. Ce dernier constitue une modification isomérique particulière et déterminée; c'est ce qui résulte d'abord de ce que l'acide arsénique, qui en tous points imite l'acide phosphorique, n'offre aucune autre modification que celle-ci, du moins autant que nous l'enseigne jusqu'à présent l'expérience; puis aussi de ce qu'il se manifeste un phénomène de lumière quand certains bi-phosphates passent, par la calcination, à l'état de *c*-phosphates. Nous avons vu précédemment que ce phénomène de lumière caractérise sou-

vent le passage d'une modification isomérique à l'autre; mais il ne suit pas de là que les acides  $\alpha$  et  $\beta$  phosphoriques soient deux modifications isomériques différentes. En effet, l'acide  $\alpha$  phosphorique peut être formé, tant à l'état aqueux qu'en combinaison avec des bases, d'une combinaison de 1 atome d'acide phosphorique anhydre avec 1 atome d'acide  $\beta$  phosphorique aqueux, ou avec 1 atome d'un  $\beta$  phosphate  $= \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} \text{ ou } \overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$ . Tant qu'on ne dirige l'attention que sur l'acide phosphorique, cette manière de voir peut ressembler à une hypothèse arbitraire; mais dès qu'on étend ces considérations aux rapports que présentent d'autres acides, on trouve que des analogies frappantes parlent en sa faveur. Pour preuve, je citerai ici les combinaisons chimiques que forme l'acide sulfurique anhydre avec les sels produits par d'autres acides, et en faisant l'histoire de l'acide tartrique, j'aurai à parler de rapports qui coïncident tellement avec ceux des acides  $\alpha$  phosphorique et  $\beta$  phosphorique, que même l'état visqueux des  $\alpha$  phosphates aqueux se retrouve dans les tartrates correspondants. Mais ceux-ci offrent une propriété que nous ne connaissons pas encore dans l'acide phosphorique, celle dont jouit l'acide tartrique anhydre, de se combiner dans plus d'une proportion avec l'acide aqueux, ainsi qu'avec les tartrates neutres; fait qui fournit une explication bien évidente. Je dois cependant ajouter qu'en prenant en considération les analyses auxquelles j'ai soumis, il y a longtemps, les  $\alpha$  phosphates visqueux, et dont les résultats seront réunis à l'histoire des sels, on ne peut se rendre compte de leur composition qu'en admettant que les  $\beta$  phosphates se combinent avec l'acide phosphorique anhydre dans d'autres proportions encore que dans celle qui constitue ce que nous avons appelé acide  $\alpha$  phosphorique, et ne renferment alors pas toujours 1 atome de chaque partie constituante; s'il en est ainsi, la concordance avec la manière de se comporter de l'acide tartrique devient encore plus parfaite.

*Combinaison d'aci-chloride phosphorique et d'aci-chloride sulfurique.* H. Rose a trouvé que, lorsqu'on condense des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans du chlorure phosphoreux ( $\text{PCl}_2$ ) jusqu'à ce que l'acide sulfurique qui se condense ne reste plus en dissolution dans la liqueur, la partie liquide consiste en une combinaison de l'acide sulfurique avec le chlorure phosphoreux. Les proportions relatives des parties constituantes de ce composé n'ont

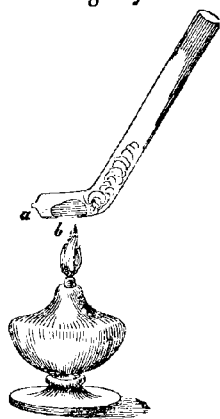
pas encore été déterminées. Lorsqu'on le soumet à la distillation, le phosphore s'oxyde aux dépens de l'acide sulfurique, de sorte qu'il se dégage de l'acide sulfureux et qu'il se forme de l'acide phosphorique, réaction qui continue jusqu'à ce que des chlorides sulfurique et phosphorique aient pris naissance. En même temps de l'acide sulfurique anhydre est mis en liberté, et se volatilise lorsqu'on maintient la cornue pendant vingt-quatre heures à la température de  $+50^{\circ}$  à  $+60^{\circ}$ . Il reste alors une combinaison d'aci-chlorides des deux radicaux. A  $+135^{\circ}$ , cette combinaison entre en ébullition, mais de telle manière, que le point d'ébullition s'élève graduellement jusqu'à  $+165^{\circ}$ , tandis que l'aci-chloride se partage en une combinaison qui est plus volatile, et en une autre qui l'est moins. Le produit de la distillation contient une partie de cette dernière, mêlée avec une grande quantité de la première; le résidu, dans la cornue, au contraire, renferme les deux combinaisons plus ou moins volatiles dans un rapport inverse. Traitées par l'eau, elles donnent toutes deux de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique. Les expériences analytiques auxquelles Rose soumit ce composé, répondent à une combinaison de quinquaci-chloride sulfurique avec du biaci-chloride phosphorique, mais en proportions variables. Jusqu'à présent on n'a pas examiné si cette dernière ne peut pas être obtenue directement à l'aide de l'acide phosphorique anhydre et du chloride phosphorique.

## 2. *Acide phosphoreux.*

Lorsqu'on expose du phosphore à l'air libre, à une chaleur qui ne dépasse pas  $+20$  degrés, il répand une lueur pâle et faible, et exhale une fumée blanche, d'odeur alliagée, qui attire l'humidité atmosphérique, se condense avec elle, et produit un acide liquide, faible, désigné sous le nom d'*acide phosphoreux*.

On obtient cet acide à l'état anhydre en brûlant le phosphore dans l'air, de manière à ne permettre qu'un accès imparfait à l'oxygène. Le procédé pour y parvenir est fort simple. On prend un tube de verre long de dix pouces, et dont le diamètre intérieur soit d'un demi-pouce environ (*voyez* la fig. 17 ci-après); on le fait fondre à l'une de ses extrémités, de sorte qu'il n'y reste plus qu'un trou de la grandeur d'une grosse épingle en *a*, et depuis un pouce

Fig. 17.



jusqu'à un demi-pouce de distance de cette extrémité, on courbe le tube à angle obtus; ensuite on y introduit un petit morceau de phosphore, *b*, qu'on pousse auprès de la petite ouverture, et qu'on chauffe jusqu'à ce qu'il s'enflamme; il brûle alors avec une flamme verdâtre, peu éclatante, et l'acide phosphoreux qui se forme, entraîné, sous forme de fumée, par le faible courant d'air, se condense dans la portion ascendante du tube de verre, en une poudre blanche, qui n'a rien absolument de cristallin. Il faut de temps en temps chauffer de nouveau le phosphore en-dessous, mais avec précaution, pour qu'il ne se volatilise pas en partie, ce qui arrive très-facilement. Dans cet état, l'acide phosphoreux est volatil et peut se sublimer d'un point à l'autre du tube. Mis en contact avec l'air, il s'enflamme par la chaleur que produit la condensation de l'eau, et se convertit en acide phosphorique. Il est très-soluble dans l'eau, et quand il contient de l'acide phosphorique, celui-ci reste quelque temps encore en flocons translucides, sans se dissoudre.

Pour obtenir l'*acide phosphorique aqueux*, on mêle du chlorure phosphoreux avec de l'eau. En effet, lorsqu'on verse une petite quantité d'eau sur ce corps, il se dégage de l'acide chlorhydrique, sous la forme de gaz, pendant que la masse s'échauffe, et il se forme de l'acide phosphoreux. La manière la plus commode de conduire cette opération consiste, d'après *Droquet*, à renfermer le phosphore dans un vase cylindrique étroit, à le faire fondre dans de l'eau chaude, et à le faire ensuite traverser, au moyen d'un tube de verre qui y plonge, par un courant de gaz chlore. Le chlore s'unit au phosphore, avec dégagement de lumière, et le mélange s'échauffe beaucoup. Le gaz chlore est absorbé instantanément par le phosphore, et quand il a disparu assez de celui-ci pour que le chlore gazeux puisse entrer en contact avec la liqueur, il faut arrêter l'opération, parce que le chlore produit avec cette liqueur de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique. Dans cette opération, le phosphore se combine avec le chlore, et forme du chlorure phosphoreux, que l'eau dissout et décompose de suite. Lorsque la liqueur est assez refroidie pour que le phosphore



ne coule plus, on la décante, on en sépare l'acide chlorhydrique par la distillation, dans une cornue de verre, et l'acide phosphoreux reste sous la forme d'un liquide épais, lequel, évaporé lentement, donne des cristaux parallépipédiques transparents, qui sont de l'acide phosphoreux aqueux avec de l'eau de cristallisation. Le mieux est d'achever l'évaporation sous le récipient de la machine pneumatique, dans lequel on a placé des morceaux d'hydrate potassique, pour absorber l'eau et l'acide chlorhydrique. A l'air libre, une partie de l'acide phosphoreux s'oxyde toujours pendant l'évaporation, et passe à l'état d'acide phosphorique. Lorsqu'on chauffe l'acide phosphoreux cristallisé, il se fond dans son eau de cristallisation, et commence ensuite à se décomposer; l'acide phosphoreux se convertit en phosphore et en acide phosphorique; mais le phosphore, au moment de sa mise en liberté, décompose une certaine quantité d'eau, avec les éléments de laquelle il produit d'une part de l'acide phosphorique, de l'autre du gaz phosphure hydrique, dont les bulles gagnent la surface du liquide, et s'enflamment dès qu'elles arrivent au contact de l'air; sur la fin, cependant, la masse entière peut prendre feu et s'enflammer. A l'air libre, l'acide phosphoreux aqueux s'oxyde très-lentement et se convertit en acide phosphorique; mais cette oxydation a lieu avec d'autant plus de rapidité que l'acide est plus étendu. C'est pourquoi on est obligé de le concentrer autant que possible et de le tenir dans des flacons bouchés pour le conserver, sans quoi il finit, avec le temps, par ne plus rester que de l'acide phosphorique.

Lorsqu'on mêle l'acide phosphoreux avec des oxydes ou des sels métalliques qui laissent échapper aisément leur oxygène, comme, par exemple, ceux du mercure, il se convertit en acide phosphorique aux dépens de l'oxyde ou du sel, et le métal est réduit. Ce changement a souvent lieu d'une manière instantanée, avec le secours de la chaleur. Si l'on cherche à dissoudre des métaux très-oxydables, tels que du fer et du zinc, dans de l'acide phosphoreux, il se dégage du gaz phosphure trihydrique, et la dissolution contient un phosphate métallique.

L'acide phosphoreux est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Phosphore.....	56,67	2
Oxygène.....	43,33	2
		34.

Son poids atomique est  $=69,285$ , et sa formule  $=2P + 3O$  ou  $\text{P}$ . Sa capacité de saturation est de 28,889, c'est-à-dire que la base par laquelle il est neutralisé contient les deux tiers de l'oxygène qui entre dans sa composition. Il a donc, comme les acides phosphoriques, la propriété de se combiner, pour former des sels neutres, avec 2 atomes de base. Il appartient à la classe des acides faibles.

*Humphry Davy* est le premier qui nous ait fait connaître l'acide phosphoreux anhydre et la préparation de l'acide aqueux cristallisé. Avant lui, on s'y prenait de la manière suivante pour obtenir cet acide : on mettait des bâtons de phosphore dans un entonnoir de verre, en ayant soin qu'ils ne se touchassent pas, ce qui les aurait exposés à prendre feu ; on enfonçait l'entonnoir dans le goulot d'une bouteille, et on plaçait l'appareil dans une cave, ou dans tout autre endroit humide, à l'abri de la poussière. Le phosphore s'oxydait lentement aux dépens de l'air, et passait à l'état d'acide phosphoreux, qui condensait l'humidité atmosphérique, avec laquelle il formait une liqueur acide, dont les gouttes tombaient peu à peu dans la bouteille. Cette liqueur n'est que de l'acide phosphoreux dans le commencement ; mais comme elle reste en contact avec l'air, elle se convertit partiellement en acide phosphorique, de manière qu'elle finit par n'être plus qu'un mélange de deux acides. D'après les expériences de *Thénard*, et aussi d'après celles de *Dulong*, l'oxydation paraît s'arrêter à un certain degré, avant que le phosphore soit converti complètement en acide phosphorique. *Thénard* a trouvé que 100 parties de phosphore absorbent ainsi 110,39 parties d'oxygène, et *Dulong* 109. On a donné à cette liqueur acide le nom d'*acide hypophosphorique*, *acide phosphatique* ; mais elle ne constitue point un acide particulier : ce n'est qu'une combinaison d'acide phosphorique avec de l'acide phosphoreux, qui n'a même pas lieu, comme la combinaison correspondante des deux acides du nitrogène, dans une proportion telle qu'on puisse la regarder comme composée de deux atomes de phosphore et quatre d'oxygène ; car, dans ce cas, le phosphore devrait avoir absorbé tout au plus 102 parties d'oxygène. Le résultat de *Thénard* s'accorde exactement avec un rapport tel que l'acide phosphorique y contiendrait deux fois autant de phosphore que l'acide phosphoreux, ce qui fait en poids  $\frac{3}{4}$  du premier et  $\frac{1}{4}$  du second. Les bases salifiables, saturées avec

cette liqueur, donnent un mélange de phosphate et de phosphite.

L'acide phosphoreux anhydre est préparé dans les arts d'une manière toute particulière, et renfermé, à l'état de mélange, avec du phosphore en poudre, dans de petits flacons que l'on tient bien bouchés; il offre un moyen commode, peu coûteux et exempt de danger pour enflammer les allumettes ordinaires que l'on y plonge à cet effet; ils'attache alors un peu du mélange au soufre, et celui-ci prend feu à l'air, dès qu'on retire l'allumette. Pour produire cet acide phosphoreux, on maintient le phosphore longtemps à l'état fondu dans le flacon ouvert; l'oxygène qui arrive ainsi ne suffit pas pour donner naissance à de l'acide phosphorique, et afin de faciliter l'action, on mêle de temps en temps l'acide phosphoreux formé avec le phosphore fondu, sans retirer la baguette qui sert à opérer ce mélange, jusqu'à ce que la masse commence à se solidifier. Alors on laisse refroidir le flacon, on en retire la baguette, et on le ferme avec un bouchon usé à l'émeri et enduit de suif, de sorte que la masse se trouve bien garantie du contact de l'air, dont l'humidité rendrait aqueux l'acide phosphoreux, et priverait ainsi le mélange de la propriété de s'enflammer spontanément.

### 3. *Acide hypophosphoreux.*

*Dulong* a découvert que le phosphore peut former un troisième acide, contenant encore moins d'oxygène que le précédent, et auquel il a donné le nom d'*acide hypophosphoreux*. Avant cette découverte, on ne connaissait pas plus de deux acides fournis par un seul radical, et il était facile de les distinguer l'un de l'autre au moyen des terminaisons en *ique* et en *eux*, adoptées lors de la réforme de la nomenclature chimique. On ne soupçonnait point encore l'existence d'un troisième degré d'acidification. Au lieu de se conformer au principe de la nomenclature, et de former le nom du nouvel acide en donnant une troisième terminaison à celui du radical, *Dulong* imagina d'ajouter la préposition grecque *hypo* (*sous*) au-devant du nom déjà connu, et cette nomenclature fut consacrée ensuite dans la science par l'emploi qu'en fit *Gay-Lussac*, lorsque, plus tard, il découvrit les deux nouveaux acides du soufre.

On obtient l'acide hypophosphoreux en faisant bouillir du phosphore de baryum avec de l'eau dans une cornue; une partie du

phosphore s'oxyde aux dépens de l'eau, et donne naissance à l'acide qu'on veut se procurer; tandis que l'autre produit du gaz phosphore trihydrique, en s'unissant à l'hydrogène de l'eau. L'acide se combine avec la baryte, d'où résulte un sel très-soluble dans l'eau. Après avoir filtré la liqueur, pour la séparer du résidu indissous, on peut aisément précipiter la baryte par le moyen de l'acide sulfurique étendu : l'acide reste dans la dissolution, et on peut, en l'évaporant avec précaution, le concentrer jusqu'à la consistance d'un sirop peu épais; mais on chercherait en vain d'obtenir des cristaux. Si l'on essaye d'expulser toute l'eau par une chaleur plus forte, l'acide se décompose, exhale du gaz phosphore hydrique, abandonne du phosphore régénéré, et se convertit en acide phosphorique. Sa dissolution dans l'eau a une saveur mordante et fortement acide. Il se combine avec les alcalis, les terres et les oxydes métalliques, donnant ainsi des sels qui se font généralement remarquer par leur grande solubilité; de telle sorte que les corps même qui forment des sels peu solubles avec les deux autres acides du phosphore, en produisent de très-solubles avec celui-ci.

La composition exacte de cet acide a été déterminée par *H. Rose*. Il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Phosphore. ....	79,69	2
Oxygène. ....	20,31	1

Son poids atomique est  $\equiv 492,285$ , et sa formule  $\equiv \dot{P}$ . Sa capacité de saturation est égale à la quantité d'oxygène qu'il contient.

#### 4. Oxyde de phosphore.

Le phosphore possède un degré d'oxydation inférieur encore à celui qui constitue l'acide hypophosphoreux; nous le désignons sous le nom d'oxyde phosphorique, quoiqu'il possède les propriétés d'un acide faible. C'est cet oxyde qui se présente sous forme d'un corps rouge, qui se forme en même temps que l'acide phosphorique, quand on brûle du phosphore à l'air, et qui reste sans se dissoudre, quand on enlève l'acide par l'eau. Mais ce mode de préparation ne fournit que très-peu d'oxyde phosphorique. On en obtient une quantité plus grande en faisant fondre du phosphore dans de l'eau bouillante, et dirigeant sur lui, à l'aide d'un

tube délié, un courant de gaz oxygène contenu dans une vessie de bœuf humide. De là résulte une combustion du phosphore aux dépens de l'oxygène, et on a le phénomène peu ordinaire d'un corps qui brûle sous l'eau avec une flamme très-vive. Il se forme ainsi de l'acide phosphorique, qui se dissout dans l'eau, et de l'oxyde de phosphore, qui nage à la surface de la liqueur, sous la forme d'une poudre rouge. L'eau s'échauffe fortement pendant l'opération, et doit, pour cette raison, être mêlé de temps à autre avec de l'eau froide, pour empêcher qu'elle n'entre en ébullition. On continue de faire arriver du gaz oxygène tant qu'il reste du phosphore à brûler.

Après le refroidissement, on filtre la liqueur trouble; ce qui passe contient beaucoup d'acide phosphorique dissous, et l'oxyde phosphorique reste sur le filtre, mêlé de phosphore non brûlé. Pour enlever ce dernier, plusieurs procédés ont été proposés. Le plus simple de tous consiste à laisser s'oxyder le phosphore. A cet effet, on place l'oxyde humide sur une tasse, sous une cloche de verre, sous laquelle l'air ne se renouvelle que lentement; pour maintenir humide l'air sous la cloche, on y pose une éponge mouillée, que l'on a soin d'humecter de temps à autre. Aussitôt que la masse ne répand plus de lumière, quand on la remue dans l'obscurité, on la lave à l'eau bouillante et on la dessèche. Un autre procédé consiste à soumettre le mélange à la distillation au bain d'huile, à une température qui ne soit pas assez élevée pour décomposer l'oxyde, mais qui suffise à la volatilisation du phosphore; on enlève ensuite l'acide phosphorique nouvellement formé par des lavages à l'eau. *Boettger* verse sur l'oxyde, après en avoir exprimé l'eau, un mélange de parties égales de sulfide carbonique et d'alcool anhydre, avec lequel il l'agite bien pendant quelques minutes. Le phosphore se dissout dans le sulfide carbonique; on décante la solution, on verse sur le résidu une nouvelle portion du mélange liquide, et on l'agite de nouveau. Après avoir décanté la liqueur, on lave l'oxyde, d'abord à l'alcool, puis à l'eau, et on le dessèche. Cette opération a pour but d'éviter que l'oxyde ne passe à un plus haut degré d'oxydation, comme cela arrive dans les procédés que nous venons de citer. Mais ce moyen de purification est plus dispendieux que ne le serait la perte d'une portion du produit. *Bengiesser* purifie l'oxyde phosphorique en le faisant bouillir avec une dissolution d'iodate sodique, préalablement mêlée

avec la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la saturation de la soude. Il se forme alors de l'oxyde phosphorique aux dépens du phosphore non brûlé. On lave ensuite l'oxyde, d'abord avec de l'eau alcaline, puis avec de l'eau pure et bouillante, et on le dessèche.

L'oxyde phosphorique ainsi obtenu est d'un rouge brun, vu en masse, d'un rouge vif sous forme de grains, et jaune à l'état de poudre. Il n'a ni odeur, ni saveur. Chauffé dans le vide ou dans le gaz nitrogène ou hydrogène, il supporte très-bien une température de  $+300^{\circ}$ , sans éprouver d'autre changement que celui de prendre une teinte plus foncée; mais entre  $+350^{\circ}$  et  $+400^{\circ}$ , il se décompose en phosphore qui distille, et en acide phosphorique qui reste. Chauffé à l'air, il s'enflamme, mais seulement à une température si élevée, qu'on ne sait si l'inflammation n'a pas lieu précisément au point où il est décomposé en phosphore et en acide phosphorique. A la température ordinaire de l'air, il n'est altéré ni par le gaz oxygène, ni par l'air, quand tous deux sont secs. A l'air humide, il s'oxyde lentement, en répandant une faible odeur de gaz phosphure hydrique, mais sans luire dans l'obscurité; s'il devenait lumineux, ce serait une preuve qu'il n'était pas exempt de phosphore. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles. Le chlore le décompose en acide phosphorique et en chlorure phosphorique. L'acide sulfurique l'oxyde, à l'aide de la chaleur, en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide nitrique le transforme en acide phosphorique. L'acide chlorhydrique est sans action sur lui, soit qu'on le chauffe dans l'acide gazeux, soit qu'on le fasse bouillir avec l'acide liquide. Quand on le fait digérer avec la dissolution d'un sel ferrique, on le transforme en acide phosphorique, tandis que l'oxyde ferrique est réduit à l'état d'oxyde ferreux. Mêlé avec le chlorate potassique, il détone si facilement, que le mélange est très-dangereux à manier.

D'après les expériences de *Leverrier*, l'oxyde phosphorique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Phosphore: .....	88,693	4
Oxygène.....	11,307	1

Son poids atomique est  $= 884,57$ , et sa formule  $= P^2O$ . Le phosphore ne s'y trouve donc combiné qu'avec la moitié de l'oxygène qui entre dans la composition de l'acide hypophosphoreux.

L'oxyde phosphorique a une modification isomérique, qui n'est pas, comme celle qui vient d'être décrite, un corps indifférent, incapable d'entrer en combinaison avec d'autres oxydes, mais qui, au contraire, s'unit tant à l'eau qu'aux bases salifiables, et joue alors le rôle d'un corps électronégatif.

*Leverrier*, qui en fit la découverte, indique, pour préparer cette modification de l'oxyde phosphorique, le procédé suivant : On verse d'abord du chlorure phosphoreux,  $\text{PCl}_2$ , dans un matras de verre de la capacité d'environ un litre et muni d'un col long de quatre pouces et large d'un pouce (d'après *Leverrier*, la forme du vase exerce une grande influence sur le résultat de l'opération); puis on y jette des morceaux de phosphore bien desséchés, jusqu'à ce que la couche de chlorure phosphorique ait atteint, y compris le phosphore non dissous, une hauteur de  $\frac{4}{5}$  de pouce. Par-dessus le tout on verse encore un peu de chlorure, mais de telle manière, qu'il ne se mêle pas avec les couches inférieures. Tout étant ainsi disposé, on abandonne le matras ouvert, pendant deux jours, à lui-même dans un endroit où il se trouve en repos parfait, et où la lumière du jour ait accès. A l'obscurité, le phosphore ne s'oxyde pas. Le phosphore qui se trouve dans le chlorure phosphoreux, nageant à la surface, s'oxyde alors aux dépens de l'air, et il se forme du chlorure phosphorique, qui est réduit à l'état de chlorure phosphoreux, par l'excès de phosphore de la solution inférieure. A la surface de la liqueur il se forme une pellicule blanche, composée d'acide phosphorique et d'acide phosphoreux; mais sur les parois du matras il se dépose, du sein de la liqueur, une croûte jaune, qui recouvre aussi la partie non dissoute du phosphore. On décante alors la partie liquide avec précaution, et on la verse dans un autre vase semblable au premier, dans lequel on continue l'expérience de la même manière. On retire les morceaux de phosphore l'un après l'autre, et on les jette dans de l'eau froide, dans laquelle on met également la croûte jaune enlevée des parois du matras. Ce corps jaune est du phosphate d'oxyde phosphorique, et se dissout, ainsi que l'acide phosphorique qui s'est formé, dans l'eau. Celle-ci est convertie par là en un liquide jaune, que l'on sépare du phosphore par la décantation. On chauffe la solution avec soin jusqu'à environ  $+ 80^\circ$ ; l'oxyde phosphorique se dépose alors sous forme d'une poudre jaune, qui gagne facilement le fond du vase et qui ressemble, par son aspect, à l'hydrure de phosphore,

décrit page 200. On recueille cette poudre sur un filtre et on la lave à l'eau chaude.

Le corps ainsi obtenu est de l'hydrate d'oxyde phosphorique, qui retient son eau tant qu'il se trouve couvert de ce liquide, et supporte même pendant quelques moments l'ébullition sans l'abandonner. Mais il ne peut être séché, pas même dans le vide, sur l'acide sulfurique, sans perdre l'eau, et laisser en résidu de l'oxyde phosphorique anhydre, qui se présente alors sous forme de grains rouges d'un aspect légèrement cristallin. Si le vide est assez parfait pour que la masse se congèle, l'hydrate perd encore de l'eau; mais, dans ce cas, l'oxyde reste sous la forme d'une poudre jaune et ténue. On peut laver l'hydrate avec de l'alcool anhydre, et enlever ce liquide au moyen de l'éther, sans que l'hydrate perde son eau tant qu'il est imbibé d'éther. *Leverrier* a réussi une fois à enlever de cette manière tant l'éther que l'eau, et à déterminer les proportions de cette dernière, et par conséquent la composition de l'hydrate. Il le trouva formé de :

	Centièmes.	Atomes.
Oxyde phosphorique.	79,74	1
Eau.....	20,26	2

De là la formule  $=\dot{H}^2P^2O$ . Le papier de tournesol humide est faiblement rougi par cet hydrate. L'eau le dissout jusqu'à un certain point, sans se colorer ni acquérir de saveur; mais on y découvre facilement la présence de l'hydrate en y versant goutte à goutte un sel cuivrique dissous, qui, en donnant naissance à un faible précipité de couleur foncée, rend la liqueur trouble. A l'obscurité, l'hydrate peut être conservé sous l'eau; mais lorsqu'il est frappé de la lumière directe du soleil, le phosphore passe à un plus haut degré d'oxydation, et il se dégage du gaz phosphure hydrique. L'hydrate phosphorique, ainsi que l'oxyde obtenu par la dessiccation (la modification de cet oxyde produite par la combustion et décrite précédemment, n'est pas dans ce cas), peuvent se combiner avec les alcalis et se transporter de là à d'autres bases, si celles-ci ne retiennent pas l'oxygène assez faiblement pour que l'oxyde phosphorique les réduise. L'hydrate ou l'oxyde phosphorique sur lequel on verse une faible solution d'alcali caustique, même d'ammoniaque, se combine avec ces bases, en donnant naissance à un corps noir, pulvérulent et insoluble dans l'eau. Cette propriété permet de le distinguer facilement de



l'hydrure de phosphore, qui ne se combine point avec les alcalis. La combinaison de l'oxyde phosphorique avec un alcali n'est pas entièrement insoluble dans l'eau. La solution aqueuse dans laquelle on verse goutte à goutte un sel cuivrique, est fortement colorée en noir par du phosphure cuivrique qui se forme. Lorsqu'on laisse dans l'eau la combinaison de l'oxyde phosphorique avec la potasse, elle commence bientôt à dégager du gaz hydrogène et à diminuer de quantité, tandis que la liqueur dissout du phosphate potassique, et il reste à la fin de l'hydrate d'oxyde phosphorique non dissous. Si 1 atome d'oxyde phosphorique sature, comme les acides du phosphore, 2 atomes de potasse, la moitié du phosphore de l'oxyde doit former de l'acide phosphorique, et l'autre moitié rester à l'état d'oxyde phosphorique. Si la liqueur dans laquelle on a conservé la combinaison d'oxyde phosphorique et de potasse est alcaline, l'oxyde phosphorique passe également à l'état d'acide, et, dans ce cas, on n'obtient point de résidu insoluble.

Si l'on ajoute de l'hydrate d'oxyde phosphorique à une faible solution d'hydrate potassique dans l'alcool, la combinaison d'oxyde phosphorique et de potasse qui s'est formée se dissout dans l'alcool, en communiquant à ce liquide une couleur rouge; mais cette combinaison est basique, et lorsqu'on a mis assez d'oxyde pour saturer parfaitement le sel potassique, celui-ci se précipite en majeure partie, et le précipité est noir. Lorsqu'on verse des acides étendus sur cette combinaison, ils dissolvent l'alcali et mettent en liberté l'hydrate d'oxyde phosphorique, doué de ses propriétés ordinaires, et le résultat est le même, soit qu'on verse l'acide sur la combinaison non dissoute, soit qu'on introduise la solution alcoolique de la combinaison goutte à goutte dans l'acide étendu. Le composé d'oxyde phosphorique et de potasse ne peut être obtenu à l'état sec, parce qu'il s'oxyde, aux dépens de l'eau, plus rapidement qu'il ne se dessèche.

L'oxyde phosphorique anhydre absorbe de 4,8 à 4,9 pour cent de son poids de gaz ammoniac, dont une partie se volatilise à l'air, tandis que le restant ne peut en être séparé qu'à l'aide d'un acide étendu. Les oxydes de cuivre, de mercure, d'argent et d'autres métaux faciles à réduire, donnent, avec l'oxyde phosphorique, un mélange de phosphate et de phosphure.

L'oxyde phosphorique chauffé jusqu'à environ 300°, se transforme dans la modification précédemment décrite, et perd ainsi

la propriété de s'unir aux alcalis. On a donc lieu de supposer que l'oxyde indifférent renferme du phosphore dans le même état allotropique que dans l'acide phosphorique, et que l'oxyde décrit en dernier lieu contient la modification du phosphore qui se trouve dans l'acide phosphorique.

Le *phosphate d'oxyde phosphorique* est la croûte jaune qui se dépose lorsqu'on prépare l'oxyde phosphorique d'après le procédé qui vient d'être décrit. Pour l'obtenir, il ne faut pas traiter cette croûte par l'eau, mais la laver avec de l'éther anhydre, pour en extraire la majeure partie de l'acide phosphorique libre; ensuite on doit la dissoudre dans la plus petite quantité possible d'alcool anhydre, qui, en le dissolvant, se colore en jaune, et laisse le phosphore en résidu. Pour la précipiter de la solution alcoolique, on y verse de l'éther anhydre jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, on recueille ce dernier sur un filtre, on le lave avec de l'éther, et on le dessèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le phosphate d'oxyde phosphorique ainsi obtenu se présente sous forme d'une masse amorphe, facile à réduire en poudre. S'il a pris naissance à la lumière diffuse, il est jaune, tandis qu'à la lumière directe du soleil il devient rouge. Il se dissout tant dans l'eau que dans l'alcool, en colorant ces liquides en jaune. La solution aqueuse se décompose peu à peu à froid, et sur-le-champ à chaud; il se forme de l'acide phosphorique qui reste dissous, et de l'hydrate d'oxyde phosphorique qui se précipite. Exposé à l'air, dont il absorbe l'humidité, le phosphate d'oxyde phosphorique subit le même changement, et se transforme en une bouillie contenant de l'hydrate d'oxyde phosphorique et de l'acide phosphorique tombé en déliquescence. Lorsqu'on sature, par un alcali, la solution aqueuse de phosphate, elle prend une teinte brune, sans qu'il s'en dépose le composé d'oxyde de phosphore et de potasse; mais ce composé se précipite en noir dès qu'on chauffe la liqueur.

D'après *Leverrier*, le phosphate d'oxyde phosphorique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Acide phosphorique.	49,936	..... I
Oxyde phosphorique.	50,064	..... I

Poids atomique, = 1786,85; de là la formule  $=\text{P}^{\text{O}} + \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}$ , ou, sous la forme la plus simple,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$ . Je dois cependant ajouter que *Leverrier* trouva toujours un peu plus d'oxyde, de manière à arriver

presque à un rapport suivant lequel l'acide contiendrait quatre fois autant d'oxygène que l'oxyde. Mais une pareille composition offre si peu de probabilité, et l'oxyde phosphorique a une si forte tendance à se combiner avec l'oxyde éthylique (éther), qu'on a tout lieu de penser que cette dernière combinaison a été produite par l'action de l'alcool ou de l'éther, et que c'est de ce mélange que provient l'excès de matière formée.

La modification de l'oxyde phosphorique décrite en dernier lieu, et sa combinaison avec l'acide phosphorique, ne sont connues que depuis 1837, époque à laquelle elles furent découvertes et décrites par *Leverrier*.

#### IV. ACIDES DU CHLORE.

Les opinions ont été très-divisées au sujet des degrés d'oxydation du chlore, et elles le sont encore en partie. Le chlore ne se combine pas directement avec l'oxygène. Mais lorsqu'il est mis en contact avec des oxydes, il partage l'oxygène avec le radical de ceux-ci, de telle manière qu'une partie du radical de l'oxyde se combine avec le chlore, tandis que l'oxygène, séparé de l'oxyde, s'unit à une autre partie de chlore, pour donner naissance à un acide qui est neutralisé par une partie non décomposée d'oxyde. Suivant que l'oxyde employé jouit à un plus ou moins haut degré des propriétés électropositives, et suivant le concours de plusieurs autres circonstances, l'un ou l'autre des acides du chlore pourra se former.

Pendant longtemps on admettait que le chlore s'unissait aux bases salifiables, sans qu'il y eût transposition de l'oxygène, et que les sels généralement employés au blanchiment du coton et du lin étaient des combinaisons de la chaux et de la soude avec le chlore. De là les noms vulgaires de chlorure de chaux et de chlorure de soude qu'on leur a donnés. Quelques expériences que j'avais entreprises pour démontrer que cette manière de voir n'était pas exacte, furent combattues de plusieurs côtés. Mais aujourd'hui on s'accorde assez généralement à reconnaître que le chlore possède plusieurs degrés d'oxydation, dans lesquels 1 équivalent de chlore se trouve combiné avec 1, 3, 4, 5 et 7 atomes d'oxygène. Dans cette série manque la combinaison avec 2 atomes d'oxygène; mais j'aurai plus loin l'occasion de montrer qu'elle existe probablement aussi, quoiqu'elle ait été méconnue.

La combinaison au plus haut degré d'oxydation est formée de 1 équivalent de chlore et de 7 atomes d'oxygène, et a reçu le nom d'*acide hyperchlorique*; la seconde, dans laquelle 1 équivalent de chlore se trouve uni à 5 atomes d'oxygène, est appelée *acide chlorique*; la troisième, qui renferme, pour 1 équivalent de chlore, 4 atomes d'oxygène, est proportionnelle au nitrate d'oxyde nitrique, et pourrait bien être composée d'une manière analogue; c'est à tort qu'on lui a donné le nom d'*oxyde chlorique* (deutoxyde de chlore). La quatrième, qui se compose de 1 équivalent de chlore et de 3 atomes d'oxygène, est appelée *acide chloreux*; et la cinquième, composée de 1 équivalent de chlore et 1 atome d'oxygène, se nomme *acide hypochloreux*.

Toutes ces combinaisons peuvent être produites, avec le concours de différentes circonstances, quand le chlore s'unit aux oxydes qui jouent le rôle de bases, surtout aux alcalis et aux terres alcalines. La formation d'une semblable combinaison est donc l'opération fondamentale, qui doit être étudiée avant qu'on s'occupe de l'étude spéciale des acides particuliers du chlore.

On fait passer un courant de chlore, préparé par le procédé qui a déjà été indiqué, dans une dissolution de potasse caustique ou de carbonate de potasse. Le gaz est absorbé beaucoup plus rapidement, et en plus grande quantité, par la dissolution alcaline que par l'eau seule. Au bout de quelque temps, un sel commence à se déposer. C'est pourquoi il faut que le tube qui conduit le gaz soit élargi à son extrémité, afin que le sel ne puisse pas l'obstruer. Ce sel est du chlorure potassique, c'est-à-dire, une combinaison du potassium avec le chlore. La potasse est composée de potassium, corps métallique, et d'oxygène. Lorsque du chlore est mis en contact avec de la potasse, le potassium se combine avec une partie du chlore, et l'oxygène passe de ce métal à une autre portion de chlore, qui se trouve convertie par là en acide, et qui donne naissance à un sel en se combinant avec une portion non décomposée de potasse. L'affinité en vertu de laquelle le chlore s'oxyde est composée ici de son affinité pour l'oxygène et pour le potassium, et de celle de l'acide chlorique pour la potasse. Au commencement de l'opération, il se forme du chloride et du chlorure potassiques, effet qui dure tant que la potasse contenue dans la liqueur n'est pas saturée jusqu'à un certain point, qu'on reconnaît à ce qu'un papier de tournesol rouge, plongé dans la liqueur, ne reprend

que faiblement ou pas du tout la couleur bleue, et ne tarde point ensuite à se décolorer complètement. On sépare alors le sel qui s'est déposé, et qui consiste presque uniquement en chlorure potassique; puis on fait passer de nouveau du gaz chlore dans la liqueur. Alors il commence à se déposer un autre sel, qui résulte de ce que l'oxygène qui se sépare de la potasse se porte sur le souschlorite potassique, et produit ainsi un sel moins soluble dans l'eau, et ce sel est du chlorate potassique, mêlé avec une petite quantité de chlorure potassique, substances dans lesquelles finit par se convertir toute la potasse, quand on s'est servi d'alcali caustique, ou la moitié seulement, lorsqu'on a employé du carbonate alcalin; parce que, dans ce dernier cas, la seconde moitié se transforme en bicarbonate, c'est-à-dire, en un carbonate contenant une double proportion d'acide carbonique. La potasse qui s'est combinée avec du chlore est convertie aux cinq sixièmes en chlorure potassique, et au sixième en chlorate potassique.

D'autres bases concourent, de la même manière que la potasse, à la conversion du chlore en acide. Aussi se sert-on tantôt de la baryte, tantôt de la chaux, pour arriver à ce but.

### 1. *Acide hyperchlorique.*

Cet acide, appelé aussi *acide oxychlorique* (*acide chlorique oxygéné*), a été découvert par le comte *Stadion*, à Vienne, en 1814. La méthode dont il s'est servi est difficile et dangereuse, et l'on n'a plus besoin d'y avoir recours. Cependant, comme elle fait très-bien connaître la nature de cet acide, je la rapporterai ici en premier lieu. D'après *Stadion*, on fait fondre du chlorate potassique à une douce chaleur; après quoi on le laisse refroidir; on introduit la masse saline, entière, s'il est possible, ou du moins cassée en gros morceaux, dans une cornue, et l'on y verse trois et demie à quatre fois son poids d'acide sulfurique aqueux, dont la densité soit de 1,85. L'acide et le sel réagissent avec violence l'un sur l'autre. C'est pour cette raison que l'on commence par fondre le chlorate, afin de diminuer les points de contact. Si on mêle les matières ensemble sans avoir pris cette précaution, il se fait, au bout de quelques instants, une explosion qui brise le vaisseau. Pendant leur réaction réciproque, il se dégage un gaz jaune, qui est le corps désigné sous le nom d'oxyde chlorique (*voir plus loin*). Dès

que toute action semble être épuisée, on chauffe la cornue dans un bain-marie dont la chaleur ne dépasse pas  $+60$  degrés, et dans lequel on ne doit pas l'enfoncer plus qu'il n'est nécessaire pour chauffer la masse saline; car autrement le gaz qui se dégage ferait aisément explosion par cette faible chaleur. On laisse la masse dans le bain, jusqu'à ce qu'elle soit entièrement décolorée. Le chlorate potassique est décomposé par l'acide sulfurique, qui s'empare de la moitié de la potasse; tandis que l'acide chlorique, mis à nu, abandonne une portion de son oxygène à l'autre moitié du sel, et se convertit en oxyde chlorique, qui se dégage sous forme gazeuse. La masse qui reste dans la cornue se compose alors de deux sels, de bisulfate et d'hyperchlorate potassiques. On la pulvérise, on la dissout dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante, et on la laisse cristalliser par le refroidissement. L'hyperchlorate, qui est le moins soluble des deux sels, cristallise d'abord, et le bisulfate reste dans l'eau mère. On redissout les cristaux, et l'on fait cristalliser une seconde fois la liqueur, pour avoir le sel pur. Ordinairement on n'en obtient qu'un quart du poids du chlorate potassique, quoiqu'on dût en obtenir au moins la moitié; car le reste demeure dans l'eau mère. On mêle alors ce sel avec un poids égal au sien d'acide sulfurique concentré, préalablement étendu de la moitié de son poids d'eau; et on distille le tout à une température d'environ  $+138$  degrés. Il passe d'abord de l'eau, puis lentement une liqueur acide. Cette liqueur est l'acide hyperchlorique, mêlé avec de l'acide sulfurique, dont on peut le débarrasser en y versant la quantité strictement nécessaire d'eau de baryte, et distillant ensuite de nouveau. Si elle contient de l'acide chlorhydrique, on peut l'en purger, avant la distillation, par le moyen de l'oxyde argentic.

La méthode suivante, indiquée plus tard par *Sérullas*, est plus avantageuse et sans aucun danger. Ce chimiste a trouvé que, si l'on maintient du chlorate potassique en fusion jusqu'à ce que ce sel commence à devenir pâteux, et qu'une température plus élevée devienne nécessaire pour le dégagement ultérieur du gaz oxygène, le sel qui reste consiste en un mélange de chlorure et d'hyperchlorate potassiques, dont le dernier forme environ 0,44 du poids du chlorate potassique employé. Pour s'assurer que tout le chlorate potassique s'est décomposé, on prend une parcelle de la masse fondue, et, après l'avoir réduite en poudre, on l'arrose d'acide

chlorhydrique, qui la colore en jaune tant qu'il reste encore du chlorate potassique non décomposé. *Liebig* assure que la fusion du sel a été suffisamment prolongée lorsque, pour chaque once de chlorate potassique, il s'est développé 4 litres de gaz oxygène; après quoi la masse contient, selon lui, une quantité d'hyperchlorate potassique qui s'élève à 0,45 du poids du chlorate potassique employé. La cause de ce phénomène, qui, au premier abord, paraît assez singulier, est que le sel fondu se partage, à une certaine température, en deux sels. La moitié de l'acide chlorique passe, aux dépens de l'autre moitié, à un plus haut degré d'oxydation, d'où résulte de l'hyperchlorate et du chlorite potassique. Ce partage effectué, le chlorite potassique se décompose en gaz oxygène et en chlorure potassique, à une température à laquelle l'hyperchlorate n'éprouve aucun changement. Mais comme il n'est guère possible de graduer tellement la température, qu'il ne se décompose aussi une portion de ce dernier sel en oxygène et en chlorure potassique, on obtient, dans cette expérience, un peu moins d'hyperchlorate potassique que ne l'indique la théorie. Si, pendant le dégagement de l'oxygène, on maintient la température aussi basse que possible, on remarque qu'à un certain moment de l'opération, le sel liquéfié se solidifie. Cela tient à ce que le chlorite potassique, qui est à peu près aussi fusible que le chlorate, s'est décomposé, et que le chlorure et l'hyperchlorate potassiques, qui restent comme produits de cette décomposition, ne fondent pas à cette température. La décomposition est achevée lorsqu'il ne se dégage plus de gaz oxygène à cette même température. Il faut alors se garder d'élever la chaleur pour produire un nouveau dégagement, sans quoi l'hyperchlorate potassique est décomposé lui-même en chlorure potassique et en gaz oxygène. On pulvérise alors la masse saline, et on la fait dissoudre dans la moindre quantité possible d'eau bouillante. L'hyperchlorate potassique se prend, par le refroidissement, en petits cristaux éclatants, qu'on doit redissoudre et faire cristalliser de nouveau, pour les débarrasser complètement du chlorure potassique. Ensuite on les réduit en poudre et on les fait bouillir avec un excès d'acide hydrofluosilicique. Cet acide, que je décrirai plus loin, forme, avec la potasse, un sel presque insoluble. Après le refroidissement, on décante la liqueur claire et on l'évapore au bain-marie. Afin d'éliminer complètement l'acide hydrofluosilicique en excès, on ajoute un peu

de silice réduite en poudre très-ténue, qui s'y combine, à un certain degré de concentration, et l'entraîne sous la forme de gaz fluoride silicique. Dès que la liqueur a atteint un certain degré de concentration, supérieur à celui dont il vient d'être question, on la distille, au moyen d'une cornue, dans le bain de sable. Ce qui passe d'abord est un acide très-dilué; mais le point d'ébullition s'élève insensiblement, et finit par atteindre 200 degrés; après quoi on change de récipient, parce qu'il passe alors un acide plus concentré, dont la densité est de 1,65. — Cet acide est un liquide incolore, qui répand une faible fumée à l'air. Mais on peut le concentrer davantage en le soumettant à la distillation, après l'avoir mêlé avec 4 à 5 fois son poids d'acide sulfurique concentré. Par ce moyen, une grande quantité d'acide hyperchlorique se décompose, il est vrai, en gaz oxygène et en gaz chlore, mais une partie de cet acide se rend dépouillée d'eau dans le récipient, et s'y prend en une masse solide. Aussitôt qu'on voit que les gouttes qui tombent dans le récipient cessent de se solidifier, on enlève celui-ci et l'on en met un autre; car l'acide qui distille à partir de ce moment contient toute l'eau que l'acide sulfurique avait d'abord soustraite à l'acide hyperchlorique.

Plus tard, *Weppen* et *Nativelle* ont fait connaître le mode de préparation suivant : On verse sur 1 partie d'hyperchlorate potassique, contenu dans une cornue, 2 parties d'acide sulfurique concentré, exempt d'acide nitrique, et étendu préalablement de  $\frac{1}{10}$  de son poids d'eau. Le col de la cornue est introduit dans un récipient, où il s'adapte assez bien pour rendre superflu l'emploi d'un lut, qui serait détruit par l'acide, avec de légères explosions. Si néanmoins on était obligé de faire usage de lut, l'asbeste pourrait seul servir à cet effet. La cornue est chauffée sur un bain d'huile jusqu'à environ  $+ 140^{\circ}$ ; l'acide ne doit jamais entrer en ébullition, parce qu'il entraînerait facilement de l'acide sulfurique. Le récipient est entouré d'un mélange frigorifique. La distillation est achevée dès que le sel qui entre en fusion est limpide et incolore, et que les gouttes se succèdent à de grands intervalles. L'acide ainsi obtenu peut être mêlé d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique. Par une addition de sulfate argenteux on précipite l'acide chlorhydrique sous forme de chlorure argenteux. On décante l'acide et on y ajoute, en remuant, du carbonate barytique, que l'on met peu à peu et par de petites portions, jusqu'à ce



qu'une baguette de verre plongée dans l'acide ne produise plus de précipité dans une solution de chlorure barytique. On distille ensuite l'acide pour le séparer du sel barytique qui reste dans la cornue. Lorsque, pour préparer cet acide au moyen de l'hyperchlorate potassique, on emploie l'acide sulfurique concentré dans la proportion indiquée, et qu'on a soin d'empêcher l'acide d'entrer en ébullition pendant la distillation, on l'obtient dans un état de concentration tel, qu'il cristallise dans le récipient. Mais, quel que soit le procédé qu'on emploie, une grande partie de l'acide se décompose toujours en chlore gazeux et en gaz oxygène.

La masse cristalline, dans le récipient, est composée de deux espèces de substances cristallisées. L'une est une masse cristalline formée d'un amas de cristaux; l'autre forme de longs prismes à quatre pans terminés par des sommets dièdres. Celle-ci est la plus volatile et, d'après *Sérullas*, la moins chargée d'eau. Cette masse fond déjà à + 45 degrés. Elle a une grande affinité pour l'eau; une parcelle qu'on en laisse tomber dans ce liquide s'y chauffe en produisant un sifflement pareil à celui qui résulte de l'immersion d'un fer rouge. Elle se liquéfie très-prompement à l'air. L'acide liquide, dont la densité est de 1,65, attire l'humidité de l'air assez avidement pour acquérir un poids double au bout d'une semaine.

L'acide hyperchlorique n'est connu qu'à l'état aqueux. C'est un liquide limpide, incolore, ayant une saveur acide franche, et qui rougit le papier de tournesol sans le décolorer. Il n'est décomposé ni par la lumière solaire, ni par l'acide sulfureux, ni par le gaz sulfide hydrique; il dissout le zinc et le fer, avec dégagement de gaz hydrogène. Sur les corps organiques il exerce une action oxydante très-forte, surtout avec le secours de la chaleur. La vapeur de l'acide bouillant, qu'on fait arriver sur du papier, enflamme celui-ci. Sous le rapport de ses affinités, c'est un acide puissant, et il paraît être la plus stable des combinaisons du chlore avec l'oxygène.

Cet acide se produit aussi, lorsqu'au moyen de fils en platine on fait décharger la pile électrique à travers de l'acide chloreux dissous dans l'eau; de l'acide hyperchlorique se forme alors au fil positif, et du chlore se dégage au fil négatif. La décomposition marche d'abord avec lenteur; mais, au bout de quelque temps, la liqueur se décolore très-rapidement. On obtient également cet

acide en soumettant une dissolution de l'acide chloreux à l'influence immédiate de la lumière solaire. Dans l'un et l'autre cas, on peut le concentrer par l'évaporation, opération durant laquelle il se dégage du chlore.

Les sels formés par cet acide sont décomposés par la chaleur, donnent beaucoup de gaz oxygène, et se convertissent en chlorures métalliques. Avec les corps combustibles ils détonent très-violamment, quoique parfois moins aisément que du salpêtre, parce qu'ils sont difficiles à fondre.

L'acide hyperchlorique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Chlore. ....	38,74	2
Oxygène.....	61,26	7

Son poids atomique est = 1142,654; sa formule =  $\text{Cl}^{\cdot}\text{O}^{\cdot}$  ou  $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ .  
Sa capacité de saturation est égale à  $\frac{1}{7}$  de l'oxygène qu'il contient, ou = 8,75.

### 2. Acide chlorique.

Les combinaisons de l'acide chlorique avec les bases salifiables ont été découvertes par *Berthollet*, qui les désigna sous le nom de *murates oxygénés*, et pendant longtemps elles furent considérées comme des composés salins avec l'oxygène, sans qu'on soupçonnât qu'un acide particulier s'y trouvait contenu. *Gay-Lussac* fut le premier qui démontra l'existence de cet acide, qu'on peut isoler et obtenir à l'état aqueux.

Après s'être procuré une dissolution de chlorate barytique dans l'eau, dont la préparation sera indiquée à l'article *Sels barytiques*, on y verse peu à peu, et par petites portions, de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que toute la baryte soit précipitée, ayant bien soin de ne pas en mettre un excès. Lorsque, après avoir été filtrée, la liqueur n'est plus troublée, ni par l'acide sulfurique, ni par l'eau de baryte, on l'évapore à une très-douce chaleur. De cette manière, on finit par obtenir un liquide oléagineux, dépourvu d'odeur, mais doué d'une saveur très-acide. *Humphry Davy* a cherché à démontrer que l'acide chlorique, obtenu comme il vient d'être dit, contient de l'acide sulfurique combiné chimiquement avec lui, et qu'en général on ne peut pas se procurer cet acide sans qu'il soit uni avec le corps acide dont on s'est servi pour le séparer de sa base. *Sérullus*, qui a fait des expériences à

cet égard, prétend que *Davy* s'est trompé, et que l'acide chlorique ainsi obtenu est exempt d'acide sulfurique, si l'on n'a pas employé un excès de ce dernier.

On peut encore préparer l'acide chlorique en traitant le chlorate potassique par l'acide hydrofluosilicique, de la manière que j'ai rapportée à propos de l'acide hyperchlorique. L'acide chlorique ne pouvant être débarrassé, par l'évaporation, de l'acide hydrofluosilicique en excès, comme l'acide que je viens de citer, attendu qu'il se décompose par une trop forte concentration, il faut mêler la liqueur acide avec de la silice réduite en poudre très-ténue, et la faire évaporer dans un lieu dont la température n'excède pas 30 degrés, jusqu'à ce qu'elle cesse de se concentrer davantage. Cependant, le mieux est d'opérer cette évaporation dans le vide, au-dessus de deux capsules, dont l'une soit remplie d'acide sulfurique, et dont l'autre contienne de la potasse caustique pour absorber le gaz fluorure silicique dégagé pendant la concentration. Dès que la liqueur a atteint la consistance d'un sirop clair, on la décante de dessus la silice employée en excès. En lavant celle-ci avec de l'eau, on obtient des eaux de lavage acides qu'on peut de nouveau concentrer dans le vide.

Dans cet état, l'acide chlorique est un liquide incolore, d'une forte saveur acide, et d'une odeur faible, légèrement piquante, qui rappelle celle du chlore. Cette odeur se répand dans tout l'appartement, par l'évaporation à 40 degrés. Une température plus élevée décompose l'acide chlorique, et lorsqu'on essaye de le concentrer par la distillation, on obtient d'abord de l'eau, ensuite il se dégage un mélange de gaz chlore et de gaz oxygène; enfin, il passe de l'acide hyperchlorique, qu'on peut ainsi préparer sans difficulté. L'acide chlorique rougit d'abord le papier de tournesol; mais, au bout de quelque temps, ce papier blanchit, et si l'acide est très-concentré, il n'est pas rare que le papier prenne feu. Il dissout le zinc et le fer avec dégagement de gaz hydrogène. L'acide chlorique est décomposé par l'acide chlorhydrique, qui le convertit en chlore; par l'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, le sulfure hydrique, le phosphore trihydrique, et autres corps combustibles, qui s'oxydent à ses dépens. Divers corps qui n'agissent point sur lui dans l'obscurité, le décomposent à la lumière du soleil.

Cet acide est composé de deux volumes de gaz chlore et cinq de gaz oxygène, ou d'un du premier et deux et demi du second.

Il est donc, d'après sa composition, proportionnel aux acides hyposulfurique, nitrique et phosphorique.

L'acide chlorique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Chlore. ....	46,955	2
Oxygène.....	53,045	5

Son poids atomique est  $\approx 942,652$ ; sa formule  $\text{=Cl}^2\text{O}^5$  ou  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ . Sa capacité de saturation est égale à  $\frac{1}{5}$  de son oxygène, ou  $\approx 10,609$ .

Les sels qu'il forme dégagent du gaz oxygène quand on les fait rougir, et laissent des chlorures métalliques. Ceux d'entre eux qui sont fusibles, comme le chlorate potassique, détonent avec une force extrême, quand on les mêle avec des corps combustibles, et le mélange peut même être enflammé par l'effet d'une violente percussion ou du frottement.

### 3. Oxyde chlorique.

La combinaison du chlore avec l'oxygène, qui est aujourd'hui généralement désignée sous le nom d'oxyde chlorique, résulte probablement de l'union de l'acide chlorique avec un oxyde de chlore encore inconnu,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ , ou de la combinaison de l'acide chlorique avec l'acide chloreux, dans un rapport analogue à celui indiqué page 504, pour la combinaison du nitrogène avec l'oxygène  $\text{=}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ . Elle se présente sous forme d'un gaz non permanent, et fut découverte simultanément, en 1814, par *Humphry Davy*, à Londres, et le comte *Stadion*, à Vienne. Cependant, il avait déjà été observé longtemps auparavant par *Chenevix*, qui avait remarqué qu'en distillant du chlorate potassique avec de l'acide sulfurique, il passait un gaz entraînant quelques gouttes d'un liquide jaune, qu'il ne put étudier, l'opération s'étant terminée chaque fois par une explosion qui brisait l'appareil.

Voici quelle est la méthode de *Stadion* pour obtenir cet acide : On introduit dans une cornue une partie de chlorate potassique, fondu et cassé en gros morceaux, avec trois parties et demie à quatre d'acide sulfurique concentré; on procède à la distillation, comme il a été dit à l'occasion de l'acide hyperchlorique, et on recueille sur le mercure le gaz jaune qui se dégage. On peut aussi se le procurer en décomposant, avec les mêmes précautions, le

chlorate potassique par l'acide nitrique. Suivant *Gay-Lussac*, cet acide s'obtient quand on étend l'acide sulfurique de la moitié de son poids d'eau, et qu'ensuite on en fait, avec du chlorate potassique, une pâte, que l'on distille au bain-marie.

Le gaz oxyde chlorique a une couleur jaune, plus foncée que celle du chlore. Il exhale une odeur particulière, désagréable, et sensiblement différente de celle du chlore. Il ne produit pas les symptômes du rhume et du catarrhe au même degré que ce dernier. Sa densité est, d'après *Gay-Lussac*, de 2,32276. On peut très-bien le conserver dans l'obscurité; mais, exposé à la clarté du jour, et surtout à la lumière solaire, il diminue peu à peu de volume, prend une couleur plus pâle, et se convertit en un mélange de gaz oxygène et de gaz chlore, qu'absorbe peu à peu le mercure, dont la surface se couvre d'une pellicule terne de chlorure et de chlorate mercureux. A la température de +95 à +100 degrés, ses éléments se séparent d'une manière instantanée, avec dégagement de lumière, et en produisant une explosion qui brise les vases. Par cette raison, il faut avoir beaucoup de circonspection, en faisant des expériences avec ce corps. L'étincelle électrique produit le même effet. La décomposition s'opère même quelquefois en agitant violemment le gaz avec du mercure. Une explosion a lieu également lorsqu'on le met en contact avec du soufre et du phosphore. Ce phénomène rentre dans la classe de ceux dont j'ai déjà parlé à l'occasion du chlorure nitreux et du suroxyde hydrique. Un papier de tournesol sec, qu'on introduit dans le gaz acide chloreux, ne change pas de couleur; mais, s'il est humide, il se décolore sans passer au rouge.

Soumis à une forte pression, l'oxyde chlorique peut se liquéfier, d'après les expériences de *Faraday*. On mêle du chlorate potassique avec de l'acide sulfurique, dans un appareil semblable à celui que j'ai décrit en parlant du cyanogène; on laisse le sel et l'acide réagir l'un sur l'autre pendant vingt-quatre heures; puis on chauffe le mélange dans un bain-marie dont la température soit de +38 degrés, tandis qu'on refroidit l'extrémité vide de l'appareil jusqu'à -18 degrés. L'oxyde chlorique passe lentement sous la forme d'un liquide jaune. Si l'on abandonne l'appareil à lui-même et que les deux extrémités acquièrent la même température, l'acide retourne à la masse saline, qui prend, par cette absorption, une couleur plus foncée que celle qu'avait l'oxyde étant seul.

L'eau absorbe jusqu'à sept fois son volume de gaz oxyde chlorique. Le meilleur moyen pour obtenir cette dissolution, consiste à précipiter une solution du sel appelé chlorure de chaux par l'acide oxalique dissous ou par l'acide sulfurique. La dissolution est d'un jaune foncé. Elle exhale l'odeur de l'oxyde chlorique, et elle a une saveur particulière, âcre, nullement acide. Elle décolore le papier de tournesol. Exposée à l'air, elle répand des vapeurs qui détruisent également les couleurs végétales. Si l'on fait tomber une goutte d'oxyde chlorique aqueux dans une grande quantité de teinture de tournesol, la couleur bleue se trouve détruite et changée en jaune; si l'on ajoute alors de nouvelle teinture, elle devient rouge, mais ne repasse plus au bleu par l'addition d'un alcali. Quand on verse du nitrate argentique dans l'oxyde chlorique dissous dans l'eau, le mélange se trouble, et il se forme peu à peu un précipité, qui va toujours en augmentant. La dissolution de cet acide dans l'eau, exposée à l'action immédiate de la lumière solaire, se décolore en peu d'heures, acquiert l'odeur du chlore, et donne de l'acide hyperchlorique, lorsqu'on le concentre par l'évaporation. A la lumière diffuse, il faut plusieurs semaines pour que ce changement s'opère. La liqueur ne subit aucune altération dans l'obscurité.

Le gaz oxyde chlorique est absorbé en grande quantité par une solution de potasse caustique, qui en est saturée. Dans ce cas, il se forme deux espèces de sels, savoir, du chlorate potassique, qui, lorsque la solution alcaline a un certain degré de concentration, se dépose sous forme de cristaux, et du chlorite potassique qui reste dans la solution. Ce dernier est le sel qui, dans l'opération décrite page 542, prend naissance pendant la première moitié de la saturation de la potasse par le chlore gazeux. La potasse se partage alors tout à fait entre les deux acides.

La composition du gaz oxyde chlorique a été déterminée par *Humphry Davy* et par *Gay-Lussac*, et tous deux sont arrivés aux mêmes résultats. Ce gaz est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Chlore.....	52,531	2
Oxygène.....	47,469	4

Sous forme de gaz, il contient 2 volumes de chlore et 4 volumes d'oxygène, réduits, par la condensation, de 6 à 3 volumes. Sa densité, calculée d'après cela, est = 2,325; cette donnée coïn-

cide presque entièrement avec les résultats obtenus par *Gay-Lussac*. Mais sa formule rationnelle n'est probablement pas si simple; elle est ou  $= \ddot{\text{Cl}} + \ddot{\ddot{\text{Cl}}}$ , ce qui s'accorde avec les résultats de sa décomposition par la potasse caustique, ou  $= \ddot{\text{Cl}} + 2\ddot{\ddot{\text{Cl}}}$ , ou  $= \dot{\text{Cl}} + \ddot{\ddot{\text{Cl}}}$ .

#### 4. Acide chloreux.

Cet acide est connu depuis longtemps à l'état de combinaison avec la potasse et la soude; mais les sels qu'il forme ont été confondus par plusieurs chimistes avec ceux produits par l'acide hypochloreux. A l'état isolé, il n'a été obtenu que très-récemment par *Millon*. Ce chimiste eut pour cela recours à un moyen qui n'avait pas encore été essayé, savoir, à la réduction de l'acide chlorique. Il avait trouvé que plusieurs corps ramènent l'acide chlorique libre à l'état d'acide chloreux, sans aller au delà. De ce nombre sont l'acide arsénieux, plusieurs métaux, et une grande partie des substances organiques. L'acide chloreux est un gaz coercible, légèrement soluble dans l'eau, qui se dégage sous la forme gazeuse, quand on traite un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorique avec l'acide arsénieux, à une température de  $+40$  à  $+45^\circ$ . Mais on ne peut recueillir ce gaz ni sur l'eau, ni sur le mercure, qui le décompose et l'absorbe. Pour l'obtenir, on est obligé de suivre les préceptes donnés pour la préparation du chlore gazeux. *Millon* a fait connaître le procédé suivant : On mêle exactement 15 parties d'acide arsénieux et 20 parties de chlorate potassique, et on introduit le mélange dans un matras de verre d'une dimension telle, qu'il se trouve rempli jusqu'au col, quand on y verse un mélange de 60 parties d'acide nitrique de 1,327 densité, et de 20 parties d'eau. L'acide nitrique employé à cet effet doit être parfaitement pur; s'il contenait de l'acide sulfurique, et surtout de l'acide chlorhydrique, il en résulterait une production d'acide hypochloreux, et il serait presque impossible d'éviter le danger d'explosions. Les bouchons de liège, traversés par le tube qui conduit les gaz, doivent être recouverts d'une couche mince de caoutchouc fondu, pour être préservés d'une absorption de gaz acide chloreux. On fait passer ce gaz d'abord à travers un tube chargé de chlorure calcique, puis à travers un certain nombre de flacons, destinés à en être remplis; ce qui sort du dernier flacon

est recueilli, suivant l'usage qu'on veut en faire, ou dans l'eau, ou dans une solution de potasse caustique. Le matras est chauffé au bain-marie, dans lequel plonge un thermomètre, et on a soin de ne pas élever la température au-dessus de  $+50^{\circ}$ , parce qu'à quelques degrés au-dessus de cette température, le gaz détone facilement. Quoiqu'on ne coure aucun danger d'explosion en prenant les précautions indiquées, il convient pourtant d'entourer l'appareil d'un écran fait avec un tissu de fils de laiton, ou bien avec une toile de lin, pliée en double.

Dans cette opération, l'acide arsénieux se convertit, en s'oxydant, en acide arsénique, et pour chaque atome de ce dernier acide qui prend naissance, un atome d'acide chlorique est réduit à l'état d'acide chloreux. L'acide nitrique sert seulement à maintenir en dissolution l'acide arsénieux, et à mettre en liberté l'acide chlorique.

*Millon* affirme que le gaz oxyde nitrique convertit aussi l'acide chlorique en acide chloreux, et qu'il se dégage du gaz acide chloreux quand on fait arriver du gaz oxyde nitrique dans une solution, chauffée à  $+40^{\circ}$ , de chlorate potassique dans l'acide nitrique pur et légèrement affaibli. En mêlant 1 partie d'acide tartrique avec 4 parties de chlorate potassique, 6 parties d'acide nitrique et 8 parties d'eau, et en procédant comme il a été dit plus haut, on obtient également du gaz acide chloreux, mais mêlé de gaz acide carbonique.

Le gaz acide chloreux est d'un jaune verdâtre foncé. Son odeur a quelque analogie avec celle de l'oxyde chlorique, et il irrite fortement les organes de la respiration. Par un fort refroidissement, il peut être condensé en un liquide rougeâtre. Chauffé jusqu'à  $+57^{\circ}$ , il se décompose, avec une explosion médiocrement forte, en chlore gazeux et en gaz oxygène. Le mercure l'absorbe sans laisser de résidu; mais l'antimoine, le cuivre, le plomb, l'étain, le zinc et le fer, peuvent se trouver pendant des heures entières plongés au milieu de ce gaz, sans être attaqués quand il est sec. Il n'est même pas absorbé par l'hydrate calcique sec.

A une température de  $+20^{\circ}$ , l'eau en dissout 6 fois son volume; la plus petite bulle de gaz que l'eau absorbe communique à ce liquide une couleur jaune sensible; par une plus grande quantité d'acide chloreux, l'eau prend une couleur verte, et lorsqu'elle en est saturée, elle est d'un jaune doré intense. La solution a une



saveur caustique et teint la peau en jaune. En cela, ainsi que par la couleur verte de la solution étendue jusqu'à un certain point, il ressemble à l'acide nitreux, dont la composition correspond à la sienne. L'acide chloreux, tant gazeux que dissous dans l'eau, blanchit le papier de tournesol et détruit la couleur bleue de l'acide sulfo-indigotique et des sulfo-indigotates, comme le font le chlore et l'acide hypochloreux; mais il diffère de ceux-ci en ce que son pouvoir décolorant n'est pas diminué par l'acide arsénieux, qui le fait perdre au chlore et à l'acide hypochlorique. Lorsqu'on fait tomber quelques gouttes d'une faible solution aqueuse d'acide chloreux, par exemple, d'une solution contenant un volume d'acide égal au sien, dans un flacon rempli d'air, ayant le maximum d'humidité, il s'élève du fond du flacon un brouillard épais, qui remplit peu à peu la partie supérieure du vase. La cause déterminant la formation de ce brouillard épais, qui ne tarde pas à disparaître, n'est pas encore connue.

La solution saturée d'acide chloreux dans l'eau n'attaque ni l'or, ni le platine, ni l'antimoine, même quand ces métaux se trouvent à l'état de la plus grande division. Elle transforme le mercure en un chlorure combiné avec l'oxyde mercurieux. Le cuivre forme, dans la même circonstance, une solution de chlorure et de chlorate cuivriques. Le plomb et le zinc qu'on traite par la solution d'acide chloreux donnent un chlorure et un chlorite d'oxyde. Lorsqu'on mêle l'acide chloreux avec une solution de potasse caustique, il ne se combine pas instantanément avec cet alcali, quelque soin qu'on ait mis à les mélanger: il se passe plusieurs minutes avant que la couleur et l'odeur disparaissent. Cela tient, d'une part, à la faible tendance de combinaison de l'acide chloreux; mais cela paraît provenir aussi de ce que, sous la forme de solution aqueuse, il n'a pas encore abandonné l'état d'acide anhydre, et que la transposition des atomes, qui a lieu pendant la combinaison des acides anhydres avec les bases, exige du temps. Avec la potasse, la soude et la baryte, l'acide chloreux forme des sels acides, dont la solution est rouge, mais qui ne peuvent être obtenus à l'état solide. Les sels neutres sont incolores, et leur saveur rappelle celle de l'acide chloreux. La baryte, la strontiane, l'oxyde plombique et l'oxyde argentique forment avec lui des sels cristallisables. L'acide chloreux est entièrement expulsé par l'acide carbonique, dès qu'il peut se vaporiser et que de nouvelles quan-

tités d'acide carbonique affluent; c'est pour cela que les chlorites sont décomposés quand on les conserve à l'air libre.

Entre le gaz oxyde chlorique et le gaz acide chlorique, il existe cette différence bien marquée, que le premier donne naissance, quand il est absorbé par l'hydrate potassique, tant à du chlorate qu'à du chlorite alcalin, tandis que le dernier ne produit point de chlorate.

Bien avant que *Millon* parvînt à isoler l'acide chloreux, *Mulder* avait découvert que lorsqu'on fait agir du chlore dissous dans l'eau sur la colle ou sur la protéine, qui sont toutes deux des substances organiques nitrogénées, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide chloreux, et que ce dernier entre en combinaison avec le corps organique. On a quelques raisons de supposer que l'acide chloreux forme aussi des acides copulés avec les substances nitrogénées.

L'acide chloreux est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Chlore.....	59,605	2
Oxygène.....	40,395	3

Son poids atomique est = 742,652; sa formule =  $\text{Cl}^2\text{O}^3$  ou  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ . Sa capacité de saturation est égale à  $\frac{1}{3}$  de l'oxygène qu'il contient, ou = 13,465. Son état de condensation, sous la forme de gaz, n'a pas été déterminé; mais si 2 volumes de chlore gazeux et 3 volumes de gaz oxygène se sont réduits, par la condensation, de 5 à 4 volumes, la densité de la combinaison sera = 2,04906. Et si l'acide chlorique à l'état gazeux renferme 2 volumes de chlore et 5 volumes d'oxygène, réduits, par la condensation, de 7 à 4 volumes, sa densité sera de 2,60166. En admettant que l'oxyde chlorique est composé des gaz de ces deux corps combinés à volumes égaux, sans condensation, on trouve pour le gaz oxyde chlorique la densité de 2,325, déjà donnée plus haut.

### 5. Acide hypochloreux.

L'acide hypochloreux constitue le plus bas degré d'oxydation du chlore. Sa composition est proportionnelle à celle de l'oxyde nitreux. En comparant les degrés d'oxydation du nitrogène avec ceux du chlore, on voit, ainsi que je l'ai dit plus haut, qu'entre l'acide chloreux et l'acide hypochloreux, il manque le degré

d'oxydation du chlore correspondant à l'oxyde nitrique. Il n'est cependant pas probable que le chlore, qui a tous les autres degrés d'oxydation du nitrogène, ne possède pas celui-ci. Il doit donc exister, mais nous ne l'avons pas encore découvert, parce que nous ne l'avons pas cherché, et qu'en raison de sa ressemblance extérieure avec les oxydes gazeiformes du chlore, nous n'avons pu le reconnaître à l'état de mélange avec les autres. Cependant, je citerai plus loin quelques circonstances qui paraissent prouver qu'il existe réellement, et qu'il a même été l'objet de recherches, quoiqu'on ne l'ait pas reconnu.

*Humphry Davy* décrivit, en 1811, un gaz découvert par lui, et auquel il donna le nom d'*euchlorine*, de εϛ, bien, parce que ce gaz a une couleur plus foncée que le chlore. Il obtint ce gaz en introduisant dans une cornue 1 partie de chlorate potassique, versant dessus 2 parties d'acide chlorhydrique préalablement étendu de 2 parties d'eau, et chauffant le tout très-doucement au bain-marie, à une température qui ne dépassait pas + 25 degrés. Il se dégagait un gaz mêlé de chlore, qui fut recueilli sur le mercure. Ce métal absorba le chlore, et l'*euchlorine* qui resta était un gaz doué, suivant *Davy*, des propriétés suivantes. Il avait une odeur particulière, suffocante, qui ressemblait, jusqu'à un certain point, à celle du chlore mêlée avec celle du sucre brûlé. Sa densité était de 2,417. A l'état anhydre, il agissait sur le papier de tournesol sec, qu'il rougissait d'abord et décolorait ensuite. A une température entre + 34 et + 40 degrés, ses éléments se séparaient avec explosion et dégagement de lumière, et *Davy*, ne s'attendant pas à cette réaction, qui constitue la propriété la plus saillante du gaz, fut gravement blessé. En continuant ces recherches, il trouva que le gaz se partageait, en se décomposant ainsi, en 2 volumes de chlore gazeux et 1 volume de gaz oxygène, et que 1 volume du gaz fournissait  $1 \frac{1}{5}$  volume de ce mélange gazeux. Comparant ensuite les proportions relatives avec le rapport de condensation si peu ordinaire, il fut conduit à penser que le gaz employé n'avait pas été pur, et que le gaz qui avait détoné s'était trouvé mêlé de chlore gazeux. Plus tard, *John Davy* démontra que très-probablement il en avait été ainsi, car le gaz chlore qu'il avait mêlé à dessein avec l'*euchlorine*, préparée de la même manière, laissa pendant plusieurs heures intacte la surface du mercure qui servait à enfermer le gaz. Les expériences de

*H. Davy* furent répétées par *Gay-Lussac* et par *Soubeiran*; ces deux chimistes confirmèrent le résultat que *Davy* avait obtenu relativement à la composition de ce corps; ils trouvèrent, comme lui, qu'il se partageait en 2 volumes de chlore gazeux et 1 volume de gaz oxygène. *Soubeiran* trouva que l'eau absorbe une proportion beaucoup plus forte de ce gaz que de chlore pur. Il fit arriver l'euchlorine dans une petite portion d'eau, jusqu'à ce qu'elle en fût saturée, et trouva que la partie non absorbée était du gaz chlore. Après avoir chassé de l'eau le gaz dissous, en saturant la liqueur de chlorure calcique cristallisé, et en la chauffant jusqu'à  $+25^{\circ}$ , il analysa le gaz ainsi obtenu, et le trouva composé de volumes presque égaux de gaz chlore et de gaz oxygène. C'est là précisément le membre qui manque dans la série des degrés d'oxydation du chlore. Pénétré de l'idée qu'il avait toujours affaire à un mélange de chlore et d'un oxyde de ce radical, il mit le gaz en contact avec du chlorure mercurieux humide, réduit en poudre fine par la lévigation. Il se forma alors peu à peu du chlorure mercurique, et le gaz qui resta à la fin donna, quand on le fit détoner, 1 volume de gaz chlore et 2 volumes d'oxygène, c'est-à-dire qu'il avait la composition du gaz que nous avons précédemment désigné sous le nom d'oxyde chlorique. De ces expériences, *Soubeiran* conclut que l'euchlorine de *Davy* n'était qu'un mélange de gaz chlore et de gaz oxyde chlorique.

Toutefois, l'euchlorine de *Davy* a la propriété de détoner à une température inférieure à  $+40^{\circ}$ . Dans les expériences qu'il entreprit, la chaleur de la main fut suffisante pour faire détoner ce gaz. Le gaz oxyde chlorique, au contraire, ne fait explosion qu'à  $+90^{\circ}$ , ainsi que nous l'avons déjà dit. Il est donc évident que la partie du gaz euchlorine qui fait explosion, doit être un corps différent du gaz oxyde chlorique. Si l'opération que *Soubeiran* regarda comme une purification, et par laquelle le chlorure mercurieux fut transformé en chlorure mercurique, et le gaz en gaz oxyde chlorique, n'est réellement qu'une décomposition, et si son observation, d'après laquelle le gaz expulsé de l'eau est composé, avant cette opération, de volumes presque égaux de gaz chlore et de gaz oxygène, est exacte, nous possédons un moyen d'obtenir ce degré d'oxydation du chlore à l'aide de l'euchlorine de *Davy*, sans qu'il contienne en mélange une portion de chlore plus grande que celle dissoute par l'eau simultanément avec la nouvelle com-

binaison, portion qui est peut-être absorbée par le mercure ou le chlorure de ce métal avant qu'on expulse le gaz de la liqueur. — Si, par suite des rapports de condensation peu ordinaires qu'offre le chlore dans tous ses degrés d'oxydation, ce gaz est composé de 2 volumes de chlore gazeux et 2 volumes de gaz oxygène, condensés de 4 à 3 volumes, sa densité sera  $\equiv 2,3637$ ; et on comprendra alors pourquoi l'euchlorine de *Davy*, qui était mêlée de beaucoup de chlore libre, avait une densité un peu moindre que celle du chlore.

Si l'existence de cette combinaison se confirme, elle doit recevoir le nom d'*oxyde chlorique*, et le composé que nous avons désigné jusqu'à présent sous ce nom pourra être appelé chlorate d'acide chloreux, ou chlorate d'oxyde chlorique, suivant l'idée qu'on se fera de sa composition naturelle. Il serait possible que ce nouveau degré d'oxydation eût aussi la propriété de former, avec les bases, des combinaisons décolorantes. On pourrait alors lui donner le nom d'*acide mi-chloreux*.

Après cette digression, nous revenons à l'acide hypochloreux, découvert en 1834 par *Balard*. On admet que cet acide est identique avec celui qui prend naissance quand le chlore gazeux est absorbé par l'hydrate calcique sec à une température qui ne doit pas dépasser  $+ 17^{\circ}$ . Le chlore se partage alors de telle manière, que 1 équivalent de chlore déplace l'oxygène de 1 atome de chaux, et que cet oxygène, égal à 1 atome, se combine avec un autre équivalent de chlore, pour former avec lui de l'acide hypochloreux, qui s'unit à 1 atome de chaux, pour produire 1 atome d'hypochlorite calcique. La chaux saturée se compose alors d'un nombre égal d'atomes de chlorure calcique et d'hypochlorite calcique. Mais dès que la température s'élève, le sel se convertit en un mélange de 1 atome de chlorate calcique et de 5 atomes de chlorure calcique; car ce sont des circonstances tout à fait accessoires, ainsi que je l'ai déjà dit, qui déterminent la formation de l'un ou de l'autre des acides du chlore, pendant la décomposition d'un corps oxydé par le chlore. De plus, ce partage s'effectue si facilement de différentes manières, qu'il nous est impossible de reconnaître, par des expériences sûres, lequel des acides décolorants du chlore est contenu dans les sels doués de la propriété blanchissante. Lorsque nous cherchons à les expulser, ils se convertissent en composés plus stables, et nous n'arriverons à des connaissances

plus certaines sur l'acide contenu dans l'une ou l'autre des combinaisons décolorantes, que lorsque nous aurons étudié séparément les sels produits par chacun de ces acides. Ce ne fut donc pas en expulsant l'acide d'un sel décolorant que *Balard* fit la découverte de l'acide hypochloreux ; il obtint cet acide en faisant agir le chlore sur un oxyde qui ne se combine pas avec lui, c'est-à-dire, sur l'oxyde mercurique.

Ayant rempli un grand flacon de chlore gazeux, il y introduisit un mélange de 1 partie d'oxyde mercurique en poudre fine avec 12 parties d'eau, puis il ferma le flacon et l'agita jusqu'à ce que le chlore fût absorbé et le gaz décoloré. La liqueur contient alors une solution d'acide hypochloreux dans l'eau, provenant de ce qu'une partie du chlore s'était combinée avec le mercure, et avait donné naissance à du chlorure mercurique, tandis qu'une autre partie s'était unie à l'oxygène abandonné par l'oxyde mercurique. La liqueur, contenant en dissolution tant l'acide nouvellement formé qu'une portion de chlorure mercurique, fut séparée de l'excès d'oxyde mercurique qui s'était combiné avec une partie du chlorure, sous la forme d'un composé insoluble d'un brun foncé, puis introduite dans un flacon rempli de mercure et renversé sur la cuve à mercure, dans lequel on fit ensuite passer, à travers le mercure, du nitrate calcique, mis par petites portions. A mesure que la liqueur se trouva saturée de ce sel, elle abandonna le gaz qui s'assembla à la surface de la solution de nitrate calcique. *Balard* décrit ce gaz à peu près comme *Davy* l'euchlorine : il avait une couleur jaune plus foncée que le chlore, et une odeur désagréable de chlore, analogue à celle qu'exhale le sel appelé chlorure de chaux, quand on le mêle avec une quantité d'acide nitrique étendu, moindre que celle nécessaire à la saturation de la moitié de la chaux du chlorure. Par le refroidissement, ce gaz se condensa en un liquide rouge, plus foncé que l'acide chloreux condensé, et exigeant, pour conserver la forme liquide, un froid moins intense que ce dernier acide. A une température peu élevée, le gaz fit explosion, et se partagea en 2 volumes de chlore gazeux et 1 volume de gaz oxygène.

*Gay-Lussac* a soumis les données de *Balard* à un nouvel examen, et il les a confirmées, à un seul point près, concernant la couleur de l'acide hypochloreux. *Gay-Lussac* a trouvé que cet acide était incolore, et le procédé qu'il employa pour l'obtenir, au

moyen du gaz chlore et de l'oxyde mercurique, est beaucoup plus simple que le procédé de *Balard*. A cet effet, on remplit de chlore gazeux un flacon à l'émeri; puis on introduit de l'oxyde mercurique dans un tube de verre, fermé par un bout; on choisit à cet effet de préférence l'oxyde plus divisé qu'on obtient en précipitant une solution de chlorure mercurique par l'hydrate potassique. Après en avoir rempli le tube jusqu'aux deux tiers, on met dans le tiers restant du sable lavé et calciné, et on introduit le tube, l'extrémité étant fermée en bas, dans le flacon, que l'on ferme de suite avec le bouchon, dont la partie supérieure a été enduite d'un peu de suif, de sorte qu'il ferme bien hermétiquement. On renverse alors le tube, et, pour en faire sortir le sable et l'oxyde mercurique, on agite l'appareil; le sable ne s'oppose alors plus au contact réciproque du gaz et de l'oxyde mercurique, et le chlore commence sur-le-champ à être absorbé. Afin de renouveler les surfaces de l'oxyde en contact avec le gaz, on agite le flacon pendant quelques minutes, en le tenant couché. La couleur du chlore disparaît alors promptement, et l'oxyde mercurique se convertit en la combinaison brune de chlorure et d'oxyde mercuriques. Cela fait, on renverse le flacon sur la cuve à mercure, et on l'ouvre sous le mercure, qui en remplit la moitié, parce que la moitié du chlore s'est combinée avec le mercure, et l'autre avec l'oxygène séparé de l'oxyde mercurique. La moitié du flacon qui n'est pas occupée par le mercure, se trouve remplie de gaz acide hypochloreux incolore, que l'on fait passer dans d'autres flacons, pour qu'il ne se trouve plus en contact avec le chlorure mercurique.

Mais *Pelouze*, en répétant les expériences de *Gay-Lussac*, a trouvé que l'oxyde mercurique préparé par la voie humide réagit avec tant de violence sur le chlore, qu'il se dégage de la chaleur et qu'on n'obtient que du chlorure mercurique et du gaz oxygène. Si, au contraire, avant d'employer l'oxyde mercurique, on le chauffe fortement au bain de sable, sans cependant aller assez loin pour le décomposer, il perd de sa force de combinaison, et donne avec beaucoup de facilité et sans s'échauffer, du souschlorure mercurique et du gaz acide hypochloreux, lequel a, comme *Balard* l'a indiqué, une couleur jaune, mais qui tire un peu plus sur le rouge que celle du chlore. D'après *Pelouze*, on obtient cet acide très-facilement, en remplissant un long tube de verre avec

de l'oxyde mercurique doucement chauffé (1), faisant arriver dans une extrémité du tube du gaz chlore pur et sec, et conduisant, par un tube de dégagement, le gaz acide hypochloreux, qui sort de l'autre extrémité, et qui est produit aussitôt que le chlore se trouve en contact avec l'oxyde. On peut le recueillir sur le mercure aussitôt que l'air atmosphérique est chassé du tube; mais alors il est peu à peu décomposé, de sorte qu'on ne peut le conserver sur le mercure; c'est pourquoi on retire le flacon de la cuve dès qu'il est rempli de gaz, et on le ferme avec un bouchon à l'émeri, dont la partie supérieure a été enduite de suif. Mais, en tout cas, le mieux est de recueillir cet acide dans plusieurs flacons qui se succèdent, comme il a été dit lors de la préparation du chlore, et de faire absorber par l'eau le gaz mêlé d'air qui sort du dernier flacon, et qu'on perdrait sans cela. — *Pelouze* a trouvé que le gaz conduit dans un petit récipient tubulé, qu'on a refroidi jusqu'à  $-20^{\circ}$ , se condense en un liquide qui a une couleur orange foncée, est plus pesant que l'eau, n'altère pas l'éclat métallique de l'antimoine, et ne bout et se transforme en gaz qu'à  $+21^{\circ}$ . Mais il est dangereux de manier ce liquide, qui détone quelquefois avec violence, même quand il est encore entouré d'un mélange frigorifique. Mêlé avec de l'eau, il y tombe d'abord au fond et s'y dissout ensuite, lorsqu'elle est en quantité suffisante; dans le cas contraire, il se forme une solution jaune, saturée au-dessus de la partie non dissoute, qui se dissout quand on ajoute plus d'eau. La solution saturée jaune devient plus pâle quand on l'étend d'eau, et finit par se décolorer. Pour obtenir cette solution sans condensation préalable, il suffit de faire arriver de ce gaz dans l'eau jusqu'à ce que celle-ci en soit saturée.

L'acide hypochloreux est décomposé tant par la chaleur que par l'étincelle électrique, qui séparent les principes constituants de ce gaz avec dégagement de lumière et explosion. La température à laquelle la détonation a lieu n'a pas été déterminée, mais elle n'est pas élevée; et *Gay-Lussac* vit le gaz faire explosion sans aucune cause apparente. La lumière du soleil le décompose lentement et sans donner lieu à une détonation, et il finit alors par ne plus être qu'un mélange de chlore gazeux et de gaz oxygène.

(1) Suivant *Pelouze*, l'oxyde mercurique ordinaire, préparé au moyen du nitrate mercurieux, et l'oxyde obtenu par l'ébullition prolongée du mercure, ne sont pas décomposés par le chlore sec.



Quand le gaz est mêlé d'hydrogène, il fait explosion sous l'influence de la lumière directe du soleil. Lorsqu'on y fait passer du charbon de bois récemment calciné et éteint sous le mercure, le gaz commence à être absorbé; mais il ne tarde pas à détoner par l'effet de la chaleur qui se dégage par suite de la condensation du gaz par le charbon. Le carbone lui-même est sans action sur lui. Les métaux en poudre en sont attaqués, et il se forme un mélange ou une combinaison de l'oxyde avec un chlorure plus ou moins chloruré du métal. Si la réaction est vive, elle occasionne facilement une explosion. Le mercure l'absorbe très-lentement, en donnant naissance à du souschlorure mercurique. Le fer que l'on y introduit se recouvre de souschlorure ferrique. Les oxydes l'absorbent, et les hydrates des bases fortes se combinent avec lui pour donner naissance à des hypochlorites; les oxydes qui possèdent des degrés supérieurs d'oxydation, produisent ceux-ci et des chlorures. L'oxyde argenteux donne du chlorure argenteux et du gaz oxygène.

Le gaz acide hypochloreux est absorbé abondamment par l'eau; d'après *Balard*, celle-ci en dissout 100 fois son volume. Lorsqu'on veut préparer une solution concentrée d'acide hypochloreux dans l'eau, on procède, suivant *Haralt Thaulow*, comme il suit: On fait arriver du chlore dans de l'eau refroidie jusqu'à zéro, de sorte que le mélange se transforme en une bouillie de cristaux d'hydrate de chlore, puis on mêle cette bouillie avec de l'oxyde mercurique précipité et refroidi, dont on prend une quantité telle que le chlorure mercurique formé se trouve précipité par l'excès d'oxyde mercurique à l'état de souschlorure mercurique brun. L'acide hypochloreux reste alors en dissolution dans la liqueur. La solution saturée ressemble, sous le rapport de la couleur, à l'eau de chlore; elle a l'odeur du gaz, teint la peau en brun rougeâtre, décolore les couleurs végétales, acidifie le brôme, l'iode, le soufre, le phosphore, l'arsenic et le sélénium. L'acide hypochloreux agit plus fortement que l'acide nitrique sur les corps organiques, en donnant naissance à d'autres produits. Les alcalis et les terres alcalines le saturent, en se transformant en hypochlorites. Il expulse l'acide carbonique des carbonates; mais il est aussi déplacé peu à peu par l'acide carbonique, quand celui-ci arrive en excès et que l'acide hypochloreux peut se volatiliser. Cet acide se combine aussi avec les oxydes métalliques et les dissout; mais à l'état de solu-

tion, la plupart d'entre eux se partagent bientôt en chlorate et en chlorure.

L'acide hypochloreux liquide est incolore à l'état étendu, et dans l'obscurité il se conserve longtemps sans altération; mais à la lumière du jour, il se partage en chlore et en un degré d'oxydation plus élevé, ou en acide chlorhydrique et acide hyperchlorique, et la réaction s'opère encore plus promptement sous l'influence directe du soleil. A l'état de dissolution étendue, on peut le distiller, et il se décompose alors d'autant moins, que la distillation s'effectue plus promptement. Les premières portions qui se condensent contiennent le plus d'acide hypochloreux; ensuite la proportion de ce dernier va en diminuant, de sorte que quand la moitié de la liqueur a distillé,  $\frac{2}{3}$  de l'acide hypochloreux ont été entraînés et  $\frac{1}{3}$  est resté dans l'autre moitié. Lorsqu'on distille de l'eau saturée d'acide hypochloreux, ce dernier subit une décomposition très-prononcée; il se dégage du gaz chlore, et il reste de l'acide chlorique dans la liqueur.

L'acide hypochloreux est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Chlore. ....	81,57	2
Oxygène. ....	18,43	1

Son poids atomique est = 54,2,564; sa formule = Cl<sup>2</sup>O ou Cl, et sa capacité de saturation est égale à l'oxygène qu'il contient. A l'état gazeux, il est composé de 2 volumes de chlore et de 1 volume de gaz oxygène, réduits, par la condensation, de 3 à 2 volumes, d'où résulte que sa densité est = 2,9931. Sous le rapport du pouvoir décolorant, 1 équivalent d'acide hypochloreux correspond à 2 équivalents de chlore, et cela même quand il est combiné avec des bases.

#### V. ACIDES DU BRÔME.

Le brôme a moins d'affinité pour l'oxygène que le chlore. Jusqu'à présent, on n'a étudié d'autre acide du brôme que l'acide brômique. On n'a pas encore réussi à obtenir l'acide hyperbromique, ni la combinaison correspondante à l'oxyde chlorique. L'existence de l'acide hypobroméux est également incertaine.

1. *Acide brômique.*

Quand le brôme est mis en contact avec des bases salifiables fortes, il produit une décomposition tout à fait analogue à celle qu'occasionne le chlore, c'est-à-dire, qu'il se forme un brômate et un bromure. Pour extraire l'acide de ce mélange, on a recours aux mêmes moyens que lorsqu'il s'agit d'isoler l'acide chlorique. *Balard*, qui, le premier, a obtenu l'acide brômique, décompose le brômate barytique par l'acide sulfurique. On concentre, par une douce évaporation, l'acide brômique aqueux ainsi obtenu, et l'on peut l'amener de cette manière jusqu'à consistance sirupeuse. Si l'on cherche à le concentrer davantage, une partie se décompose en oxygène et brôme, tandis qu'une autre se volatilise sans avoir subi aucun changement.

L'acide concentré a une saveur franchement aigre, mais non caustique. Son odeur est peu sensible. Il rougit le papier de tournesol dans le premier moment, et le décolore ensuite. L'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, et tous les hydracides le décomposent, et réduisent le brôme. L'acide sulfurique concentré même, quand on le mêle avec lui, détermine une décomposition partielle en brôme et gaz oxygène, parce qu'il lui enlève l'eau.

L'acide brômique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Brôme.....	66,177 .....	2
Oxygène.....	33,823 .....	5

Poids atomique = 1478,306; formule =  $\text{Br}^2\text{O}^5$  ou  $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Br}}$ . Sa capacité de saturation est égale à  $\frac{1}{5}$  de l'oxygène qu'il contient, ou = 6,764. Les brômates sont décomposés, par la chaleur rouge, en gaz oxygène qui se dégage, et en brômures qui restent.

2. *Acide hypobrômeux.*

Suivant *Gay-Lussac*, on obtient, en traitant le brôme exempt d'eau par l'oxyde mercurique, outre le brômure mercurique, un gaz qu'il assure être de l'acide hypobrômeux; mais il ne dit rien de ses propriétés, et *Pelouze* a trouvé que ce gaz n'est que de l'oxygène.

*Balard* a fait voir que lorsqu'on ajoute du brôme à une solu-

tion concentrée de potasse caustique, jusqu'à ce que ce corps cesse d'être dissous, il se dépose peu à peu du brômure potassique, et l'on obtient un liquide décolorant, qui, sans aucun doute, est une combinaison de la potasse avec un *oxyde de brôme* doué de propriétés décolorantes. Mais si l'on sature l'alcali entièrement de brôme, ou qu'on chauffe la liqueur alcaline, le pouvoir décolorant disparaît, et on a alors un mélange de brômure et de brômate potassiques. Si l'on mêle cette liqueur tant qu'elle est encore douée de sa propriété décolorante avec de l'ammoniaque caustique, on voit que celle-ci se décompose : il se dégage, avec effervescence, du gaz nitrogène, tandis que l'hydrogène s'oxyde et passe à l'état d'eau, aux dépens de l'oxygène de l'acide décolorant et de l'alcali qui s'y trouve uni, et le sel est transformé en brômure potassique. Cette réaction n'est produite ni par le chlorite potassique, ni par l'hypochlorite calcique; elle fait voir que la force de combinaison entre l'oxygène et le brôme est très-faible dans les degrés inférieurs d'oxydation de ce dernier.

*Balard* suppose que les combinaisons jaunes ou rouges que l'on obtient en sursaturant de brôme les hydrates solides de baryte, de strontiane ou de chaux, pourraient bien être des hypobrômites, parce que les solutions jaunes qu'elles fournissent en se dissolvant dans l'eau possèdent des propriétés décolorantes. Mais quand même une petite quantité d'un sel semblable y serait contenue, la masse principale de ces combinaisons consiste en bi-brômures, c'est-à-dire, en combinaisons de baryum, de strontium et de calcium, avec 2 équivalents de brôme, dont l'un a conservé le pouvoir d'exercer, étant dissous, une action décolorante, pendant qu'il se transforme en acide brômhydrique.

*Rammelsberg* essaya en vain de produire des hypobrômates en traitant le brôme par les alcalis ou les terres alcalines.

## VI. ACIDES ET OXYDE DE L'IODE.

Nous connaissons les deux acides d'iode correspondants aux acides du chlore les plus oxygénés. Les expériences que je citerai feront voir que l'iode a aussi des degrés d'oxydation moins élevés; mais ils ont été étudiés trop peu, pour que nous ayons à ce sujet des connaissances précises.

1. *Acide hyperiodique,*

Cet acide a été découvert en 1833 par *Magnus* et *Ammermüller*. Ces chimistes ont trouvé qu'en faisant arriver du chlore gazeux dans une dissolution d'iodate sodique, mêlée d'hydrate sodique, ce dernier est converti en chlorure sodique et cède son oxygène à l'iodate, qui passe ainsi à l'état d'hyperiodate sodique.

*Rammelsberg* découvrit plus tard qu'on obtient l'acide hyperiodique en chauffant l'iodate barytique, strontique et calcique, mais qu'on ne peut pas le produire en exposant l'iodate potassique à l'action de la chaleur.

D'après *Magnus* et *Ammermüller*, on obtient cet acide de la manière suivante : On dissout de l'iodate sodique dans l'eau chaude, on ajoute à la solution, pour chaque poids atomique de sel dissous, au moins 3 poids atomiques d'hydrate sodique, et on fait arriver un courant de chlore dans la liqueur. Au bout de quelque temps il se dépose une poudre blanche, composée de 1 atome d'acide hyperiodique et de 2 atomes de soude. Dès que ce sel cesse de se déposer, on décante la liqueur, on lave le sel, pour le débarrasser de l'eau-mère, on le dissout dans de l'acide nitrique qui doit être parfaitement exempt d'acide nitreux, parce que ce dernier réduirait l'acide hyperiodique à l'état d'acide iodique, et l'on mêle la solution avec du nitrate argentique, tant que ce sel y produit un précipité. Celui-ci a une couleur jaune rougeâtre, tirant légèrement sur le vert; il se compose de 1 atome d'acide hyperiodique et de 1 atome d'oxyde argentique. On le laisse égoutter, et on le dissout dans l'acide nitrique chaud. En évaporant cette solution au bain-marie, on obtient le sel à l'état de cristaux jaunes rougeâtres. C'est un autre sel argentique qui est décomposé par l'eau pure, de telle manière que l'excès d'acide s'y dissout, tandis qu'il reste un sel, formé de 1 atome d'acide hyperiodique et de 2 atomes d'oxyde argentique, que l'on peut, en le dissolvant dans l'acide nitrique et en le faisant cristalliser une seconde fois, employer de nouveau à l'extraction de l'acide hyperiodique. De la solution aqueuse on retire l'acide hyperiodique par évaporation.

*Bengiesser* précipite la solution de l'hyperiodate sodique dans l'acide nitrique par le nitrate plombique, qui produit un précipité blanc, que l'on sépare de l'eau-mère acide par la décantation. En

saturant la liqueur décantée par le carbonate plombique, on peut en extraire encore un peu d'hyperiodate plombique. Le sel plombique précipité est bien lavé et décomposé par l'acide sulfurique étendu, qui ne doit pas être employé en excès; car autrement il empêcherait l'acide hyperiodique de cristalliser. Mais un petit excès d'hyperiodate plombique non décomposé ne saurait nuire, parce que ce sel est insoluble dans la liqueur acide.

L'iodate barytique exposé à une douce chaleur rouge se décompose de telle manière, que les  $\frac{4}{5}$  de l'acide iodique se résolvent en iode et en oxygène, qui se volatilisent, tandis que  $\frac{1}{5}$  de l'acide passe, en se combinant avec une plus grande quantité d'oxygène, à l'état d'acide hyperiodique, lequel reste uni à la totalité de la baryte, sous la forme d'un sel composé de 5 atomes de baryte et de 1 atome d'acide hyperiodique. Cette décomposition de l'acide iodique paraît dépendre de la tendance de l'acide hyperiodique à produire, avec cette quantité de baryte, un composé plus stable. Si l'on mêle ensuite le résidu avec la quantité d'acide sulfurique strictement suffisante pour transformer la baryte en sulfate barytique, on obtient l'acide hyperiodique à l'état de dissolution dans la liqueur. Mais, par ce procédé, trop d'acide iodique est décomposé, pour qu'on puisse le regarder comme avantageux.

Après l'évaporation de la solution, l'acide hyperiodique se dépose sous forme de cristaux incolores, qui sont des prismes rhomboïdaux obliques. D'après *Magnus*, il ne s'altère pas à l'air. Il entre en fusion à  $+ 130^{\circ}$ , et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. A  $+ 130^{\circ}$ , il abandonne l'eau combinée, et un peu au-dessus de cette température, il dégage du gaz oxygène, en laissant de l'acide iodique anhydre, qui, à un degré de chaleur plus élevé encore, le décompose en iode et en oxygène. D'après *Bengiesser*, l'acide hyperiodique cristallisé tombe en déliquescence à l'air. Il se dissout facilement dans l'eau; est également soluble dans l'alcool et l'éther; ces dissolutions supportent l'ébullition, sans que l'acide soit décomposé. Du reste, l'acide hyperiodique a moins de stabilité que l'acide hyperchlorique, de sorte qu'il est facilement réduit à l'état d'acide iodique. Le soufre ne s'oxyde pas à ses dépens; mais le phosphore est oxydé par cet acide et converti en acide, et surtout en oxyde phosphorique. L'acide chlorhydrique est décomposé par l'acide hyperiodique; son hydrogène se transforme en eau, et le chlore est mis en li-

berté. Les métaux qu'on introduit dans la dissolution de cet acide s'oxydent et passent à l'état de sousiodates. Il détruit une grande partie des substances organiques, en donnant naissance à de l'acide iodique, à de l'acide carbonique, à de l'eau, et à plusieurs autres produits.

L'acide hyperiodique est composé de :

	Centièmes.	Atome
Iode.....	69,291	2
Oxygène.....	30,709	7

Poids atomique, = 2279,5; formule =  $\text{I}^{\text{O}7}$  ou  $\text{I}^{\text{I}}$ . Il n'est pas encore décidé si sa capacité de saturation est égale à  $\frac{1}{7}$  ou à  $\frac{2}{7}$  de l'oxygène qu'il contient, c'est-à-dire, s'il fournit des sels neutres à 1 ou à 2 atomes de base. Évidemment il se combine de préférence avec 2 atomes. En général, les acides qui renferment 5 et 7 atomes d'oxygène forment ordinairement, avec 1 atome de base, des sels acides, et avec 2 atomes de base, des sels neutres. Si l'acide hyperiodique se trouve dans le même cas, on s'explique facilement la préparation de l'acide libre au moyen du sel argentique cité, duquel l'eau extrait la moitié de l'acide, en laissant de l'hyperiodate argentique neutre.

## 2. Acide iodique.

Cet acide a été découvert par *Davy*. Il se forme de la même manière que les acides chlorique et bromique, par la réaction de l'iode sur des bases salifiables, et on peut le séparer de ces combinaisons. Mais les raisons que j'exposerai plus loin ayant porté *Davy* à admettre qu'on ne pouvait obtenir ce corps à l'état de pureté par la décomposition des iodates au moyen de l'acide sulfurique, il l'a préparé de la manière suivante :

On fait passer du gaz oxyde chlorique d'abord à travers du chlorure calcique, puis dans un vase de verre contenant une certaine quantité d'iode, qui absorbe ce gaz, et forme avec lui un composé liquide jaune orangé. Quatre parties d'iode absorbent, suivant lui, tout l'oxyde chlorique qu'on retire de dix parties de chlorate potassique, traitées par quarante parties d'acide chlorhydrique pesant 1,105. On fait chauffer doucement le liquide obtenu, composé d'acide iodique et de chlorure d'iode; ce dernier se dégage, et il reste une masse blanche, qui est l'acide iodique.

On a découvert plus tard d'autres moyens pour préparer cet acide. *Connel* a montré qu'on peut l'obtenir par la réaction de l'acide nitrique le plus concentré sur l'iode. Il faut auparavant débarrasser l'acide nitrique, par l'ébullition, de tout l'acide nitreux qu'il peut contenir, cet acide ayant la propriété de s'acidifier à un plus haut degré, aux dépens de l'acide iodique. A cet effet, on mêle, dans une cornue, 1 partie d'iode avec cinq parties d'acide nitrique, d'une densité de 1,52, et on fait distiller cet acide au bain-marie. Il se dégage du gaz oxyde nitrique, et l'excès d'acide nitrique passe dans le récipient avec un peu d'iode volatilisé. 4 parties d'iode fournissent  $5\frac{1}{2}$  parties d'acide iodique. Il a pour l'ordinaire une teinte rougeâtre due à de l'iode non acidifié, dont on peut le débarrasser toutefois par un nouveau traitement au moyen de l'acide nitrique, ou en le faisant cristalliser après l'avoir dissous dans l'eau.

*Sérullas* a préparé l'acide iodique en mêlant ensemble 2 parties d'iodate sodique et 1 partie d'acide sulfurique étendu de 10 parties d'eau, faisant bouillir le mélange pendant 15 minutes et le laissant ensuite s'évaporer à 24 degrés. Par ce moyen, l'acide iodique se dépose sous la forme d'une masse saline blanche, tandis qu'il reste du bisulfate sodique dans l'eau-mère. On sépare l'acide, on le dépouille de l'eau-mère, et on le fait cristalliser une seconde fois.

*Liebig* prépare cet acide de la manière suivante : On arrose l'iode avec 8 fois son poids d'eau, et on fait traverser le liquide par un courant de chlore gazeux, jusqu'à ce que tout l'iode se soit dissous. On mêle la liqueur d'un brun jaune produite par ce moyen avec du carbonate sodique, qui finit par précipiter l'iode. Du moment où cette précipitation cesse, on n'ajoute plus d'alcali. On peut soumettre l'iode précipité à un nouveau traitement avec du chlore et le saturer avec du carbonate sodique. Voici la théorie de cette opération : l'iode se combine avec le chlore et se dissout ; mais comme il ne se dissout pas assez de chlore pour qu'il y ait 1 atome d'iode sur 5 atomes de chlore, l'oxygène dégagé par l'addition d'une base salifiable ne peut faire passer toute la quantité d'iode à l'état d'acide iodique ; car, lorsque la dissolution arrive en contact avec une base salifiable, le radical de celle-ci se combine avec le chlore, et l'oxygène s'en sépare pour se porter sur l'iode. Voilà pourquoi l'iode qui excède la proportion indiquée se préci-



pite par l'addition de la soude. La dissolution contient un mélange de chlorure sodique et d'iodate sodique. On la mêle avec du chlorure barytique dissous, qui en précipite de l'iodate barytique; après quoi elle contient une plus grande quantité de chlorure sodique. L'iodate barytique est si peu soluble dans l'eau qu'il se précipite et qu'on peut le laver avec ce liquide à froid. On fait ensuite bouillir, pendant une demi-heure, 9 parties d'iodate barytique sec avec un mélange de 2 parties d'acide sulfurique concentré, et 10 à 12 parties d'eau; par ce moyen l'acide sulfurique se combine avec la baryte, et l'acide iodique se dissout dans la liqueur. On filtre cette dissolution et on l'évapore au bain-marie jusqu'à ce qu'elle ait atteint une consistance sirupeuse. Il suffit alors de l'abandonner pendant quelques jours à la température de l'air pour que l'acide iodique s'en sépare sous la forme de beaux cristaux volumineux et transparents qui sont des tables à six faces. On décante l'eau-mère, on l'évapore lentement, on la laisse cristalliser, et, en répétant plusieurs fois la même série d'opérations, il n'y a pas jusqu'à la dernière goutte de cette eau qui ne donne des cristaux; mais ceux-ci sont ordinairement moins réguliers et plus confus. Lorsqu'on évapore la dissolution acide au feu, elle se prend en une masse solide par le refroidissement. Veut-on obtenir l'acide en cristaux réguliers, il faut le redissoudre et évaporer la liqueur, en ayant soin de ne pas pousser trop loin le degré de concentration.

Les cristaux obtenus sont de l'acide iodique aqueux. L'acide cristallisé ne contient point d'eau combinée. Il est possible que l'acide iodique aqueux soit liquide, et que la cristallisation n'ait lieu qu'à mesure que l'eau servant de base se vaporise. L'acide évaporé au feu jusqu'à siccité n'est pas sublimable au moyen d'une température plus élevée. Il fond, entre en ébullition, et se décompose en gaz oxygène et en vapeur d'iode. L'acide pur ne laisse aucun résidu.

L'acide iodique est très-soluble dans l'eau. A l'air humide il est même déliquescant, mais ne subit point d'altération par un temps sec. Sa dissolution rougit d'abord, puis décolore le papier de tournesol, et en général fait passer la plupart des couleurs végétales au jaune pâle. Il oxyde tous les métaux avec lesquels on a essayé de le mettre en rapport, excepté l'or et le platine. Sa dissolution concentrée a une odeur faible, qui rappelle l'odeur de

l'iode, et qui est surtout sensible au-dessus de l'ouverture d'un flacon rempli de cet acide.

Lorsqu'on le mêle à l'état sec avec des corps combustibles, par exemple, du charbon, du soufre, de la résine, du sucre, et autres matières semblables, et qu'on fait chauffer le mélange, il produit une détonation.

Les indications ne s'accordent point sur la manière dont se comporte l'acide iodique avec d'autres acides. D'après *Davy*, il a une tendance si prononcée à se combiner avec d'autres acides, qu'on ne peut l'obtenir pur en décomposant ses sels au moyen d'un autre acide. *Sérullas*, au contraire, déclare que ces indications de *Davy* reposent, au moins quant à l'acide sulfurique, sur une erreur provenant de ce que les dissolutions concentrées d'autres acides, versées goutte à goutte dans une dissolution également concentrée d'acide iodique, déplacent ce dernier en le précipitant sous la forme d'une poudre grenue. Cependant, comme les indications de *Humphry Davy* méritent en général une grande confiance, et qu'il a trouvé aux combinaisons de l'acide iodique avec d'autres acides, produites, à ce qu'il dit, par lui, des propriétés qui n'appartiennent pas à l'acide iodique pur, je ne regarde pas encore les assertions de *Davy* comme réfutées par les expériences dont il vient d'être question, et je vais en conséquence les résumer à cette occasion.

Lorsqu'on verse, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré dans une dissolution concentrée et chaude d'acide iodique, il se précipite un corps blanc, qui est composé d'acide sulfurique et d'acide iodique. Si l'on fait chauffer ensuite la liqueur, la combinaison se fond, et, après le refroidissement, elle donne des cristaux d'un jaune pâle. Si l'on prend ces cristaux, et qu'on les fasse chauffer seuls, ils se fondent avec beaucoup de facilité, et se subliment sans se décomposer, quoiqu'il faille pour cela autant de chaleur que pour la décomposition de l'acide iodique lui-même. Cependant, lorsqu'on les expose à une chaleur trop forte, ils subissent une décomposition partielle, en dégageant un mélange d'iode gazeux et de gaz oxygène, tandis qu'il reste de l'acide sulfurique aqueux.

Quand on verse de l'acide nitrique dans une dissolution concentrée chaude d'acide iodique, ce dernier se combine avec lui, et cristallise, par le refroidissement, en tables rhomboédriques inco-

lores. Ce double acide contient de l'eau. C'est pourquoi lorsqu'on chauffe les cristaux, ils ne subliment qu'en partie; le résidu se décompose, et donne de l'iode, de l'oxygène et de l'acide nitrique aqueux.

L'acide iodique forme avec l'acide phosphorique un composé solide, cristallin, jaune, et contenant de l'eau, qu'on peut sublimer sans qu'il éprouve d'altération. Cet acide est dissous par l'acide phosphoreux liquide; mais quand on fait chauffer la solution, elle laisse précipiter de l'iode, et il se forme une combinaison d'acide iodique et d'acide phosphorique.

Avec l'acide borique, il donne naissance à une combinaison très-soluble, non susceptible de cristalliser, qui a une teinte blanche après avoir été évaporée à siccité, et qui exige, pour sa décomposition, une température supérieure à celle que réclame l'acide iodique seul.

Aujourd'hui, on admet assez généralement que ces combinaisons de l'acide iodique avec d'autres acides n'avaient été que de l'acide iodique précipité, faute d'une quantité suffisante d'eau. Mais ce point mérite bien d'être examiné de nouveau. *Davy* était un excellent observateur, et il dit que plusieurs de ces combinaisons étaient jaunes et susceptibles d'être sublimées, ce qui ne peut être appliqué à l'acide iodique libre. A la vérité, l'opinion de *Davy*, d'après laquelle l'acide iodique, mêlé avec de l'acide sulfurique et dissous dans l'eau, ne cristallise pas, mais reste uni à l'acide sulfurique, s'est trouvée erronée. Mais de là il ne résulte nullement que l'acide iodique non cristallisé et sec ne puisse, avec l'acide sulfurique concentré, dans lequel on le dissout à l'aide de la chaleur, former une combinaison qui cristallise, et qui, soumise à l'action de la chaleur, devient d'abord jaune, et se sublime ensuite, tandis que l'eau la décompose, parce que l'acide sulfurique plus aqueux perd son affinité pour l'acide iodique.

Quand on a fait dissoudre de l'acide iodique dans des acides végétaux, ceux-ci ne tardent pas à être décomposés par lui; du gaz acide carbonique se dégage avec effervescence, et de l'iode se précipite.

L'acide iodique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Iode.....	75,96 .....	2
Oxygène.....	24,04 .....	5

Son poids atomique est = 20,795 ; sa formule =  $\text{I}^{\text{O}^5}$  ou  $\overset{\cdot\cdot}{\text{I}}$ . Sa capacité de saturation est égale à  $\frac{1}{6}$  de son oxygène, ou = 4,8. Les iodates sont décomposés par l'action de la chaleur rouge : ceux qui ont pour base un alcali fixe donnent du gaz oxygène et un iodure ; ceux qui ont pour base les terres alcalines donnent à une certaine température un hyperiodate avec excès de base, et, en outre, de l'iode et du gaz oxygène ; enfin ceux qui contiennent d'autres oxydes dégagent de l'iode et du gaz oxygène en laissant l'oxyde en résidu.

### 3. Autres combinaisons de l'iode avec l'oxygène.

*Sementini* s'est livré à différentes recherches sur ces combinaisons. Ses données ne paraissent pas être dénuées de vérité, mais elles ne permettent pourtant pas de juger ce qu'il en est réellement. D'après lui on produit un *acide iodeux* en mêlant bien du chlorate potassique avec de l'iode, et distillant le mélange ; il passe alors un liquide oléagineux, jaune foncé, qu'il regarde comme un acide. Mais *Woehler* a démontré que c'est le chlorure d'iode décrit précédemment, lequel prend naissance, parce qu'une partie de l'iode se convertit en acide iodique, aux dépens de l'acide chlorique ; l'acide iodique qui en résulte se trouve retenu dans la cornue par la potasse. *Sementini* a dit depuis qu'en faisant passer un mélange d'iode gazeux et de gaz oxygène à travers un tube faiblement rougi, ces deux corps s'unissent ensemble ; que de là résulte une substance jaune, molle, transparente, qu'il appelle oxyde d'iode, et que cette substance, chauffée dans le gaz oxygène, l'absorbe en se liquéfiant et se convertissant en acide iodeux. Cependant le même chimiste a exprimé ensuite qu'à la vérité on obtient quelquefois de l'acide iodeux par ce moyen, mais que la substance produite de cette manière est ordinairement de l'oxyde d'iode. Pour le préparer, il indique encore une autre méthode qui consiste à mêler du suroxyde barytique anhydre (corps dont j'ai déjà fait mention à propos du suroxyde hydrique) avec de l'iode, et en distillant le mélange dans une cornue. Dans cette opération il passe d'abord un peu d'iode, ensuite il distille un gaz jaune qui se condense en un liquide jaune de succin, et tellement épais, qu'on est quelquefois obligé de le faire chauffer pour pouvoir le retirer de la cornue. D'après lui, cette combinaison s'obtient même avec l'iode et la baryte anhydre.

L'oxyde d'iode ne peut se mêler avec l'iode ; l'alcool et l'eau le dissolvent en prenant une couleur jaune. Le phosphore et le potassium mis en contact avec ce corps, s'enflamment. D'après *Sementini*, on peut produire immédiatement de l'acide iodeux avec l'oxyde d'iode et le gaz oxygène. Suivant le même chimiste, on obtient, en combinant l'oxyde d'iode avec l'acide iodique concentré, un composé d'un jaune de succin, qui se conserve dans un flacon bouché, mais perd dans un vase ouvert l'oxyde d'iode qui s'évapore; *Sementini* le considère comme de l'iodate d'oxyde d'iode. Lorsqu'on ajoute trop d'oxyde d'iode, il se dépose de l'iode libre. En saturant l'iodate d'oxyde d'iode par l'ammoniaque, on obtient, selon ce chimiste, un sel différent de l'iodate ammoniacal. — *Inglis* mêla le chlorure d'iode liquide obtenu par le procédé décrit plus haut, avec de l'acide iodique, et distilla le mélange. Il passa d'abord une fumée blanche qui déposa des flocons incolores; ensuite vinrent des vapeurs colorées qui se condensèrent en un liquide donnant peu à peu des cristaux. Lorsqu'on fond ces cristaux, il se passe beaucoup de temps avant qu'ils reprennent la forme solide. On voit qu'au fond de toutes ces assertions il y a des faits qui méritent d'être examinés avec soin, d'autant plus qu'il doit nécessairement exister des combinaisons de l'oxygène avec l'iode, inférieures à l'acide iodique.

Je dirai dans la suite, en traitant des sels, que *Mitscherlich* en a découvert un, auquel il a donné le nom d'iodite sodique, mais qui est plutôt un sel double d'iodate sodique, et d'iodure sodique, au moyen desquels on peut le composer directement, et dans lesquels on peut aussi le décomposer; ou bien c'est une combinaison de 1 équivalent de chlore avec 2 atomes d'oxygène, proportionnelle à la composition de l'oxyde nitrique =  $\ddot{\text{I}}$ . En raison de la facilité avec laquelle les acides des corps halogènes se décomposent en un sel contenant un acide à un degré supérieur d'oxydation et en un sel haloïde, il sera toujours difficile de décider quelle est cette combinaison, tant qu'on ne parviendra pas à obtenir à l'état isolé ce degré d'oxydation.

## VII. ACIDES ET OXYDES DE CARBONE.

### *Acide carbonique.*

L'acide carbonique est très-répandu dans la nature, tant à l'état libre et gazeux que sous forme de combinaison. Les volcans le

produisent en grande quantité, et des siècles même encore après leur extinction, ce gaz continue à se dégager par les fissures des terrains voisins. Aussi sature-t-il la plupart des eaux de source qui sourdent dans ces contrées, et toute l'eau qui s'assemble dans des cavités où l'acide peut sortir par les fissures des montagnes. A l'état de combinaison, il est un des principes constituants les plus communs de notre terre, et, uni à la chaux, il forme les terrains de calcaire primitif, ceux de calcaire de transition, ceux de craie, et les différentes couches de calcaire des formations tertiaires.

A la température et sous la pression ordinaires, l'acide carbonique ne peut subsister, ni à l'état solide, ni à l'état liquide, et il s'y maintient toujours gazeux. Comme il est également un produit de la respiration des animaux et de la plupart des combustions, il entre aussi, sous cette dernière forme, dans la composition de l'atmosphère, ainsi que je l'ai déjà fait voir précédemment.

A la température de zéro, et sous une pression de trente-six atmosphères, il peut, d'après les expériences de *Faraday*, se condenser en un liquide sans couleur. Pour l'obtenir liquide, il faut se servir de tubes très-forts et courbés, qui permettent d'introduire d'abord du carbonate ammonique, puis de l'acide sulfurique concentré, de manière que ces deux corps n'entrent pas de suite en contact l'un avec l'autre. On soude alors l'extrémité encore ouverte du tube, et après qu'elle s'est refroidie, on tourne le tube de manière que l'acide puisse couler sur le sel. Lorsque l'action a cessé, on refroidit l'extrémité soudée en dernier lieu, par le moyen d'un mélange réfrigérant, et l'acide carbonique y distille peu à peu. Cet acide étant un des gaz les plus difficiles à coercer, l'expérience exige beaucoup de circonspection, et presque toujours les tubes se brisent. Si l'on essaye d'en rompre un dans lequel se trouve de l'acide carbonique condensé, il éclate avec explosion en un millier de morceaux.

*Brunel* a le premier essayé de condenser le gaz acide carbonique au moyen d'une pompe foulante, et d'obtenir ainsi une certaine quantité d'acide carbonique liquide. Le gaz dont on se sert doit être parfaitement exempt d'air atmosphérique, parce que la présence de l'air rend la condensation beaucoup plus difficile. Plus tard, *Thilorier* construisit un appareil en fonte, disposé de telle manière, que le gaz acide carbonique se développe dans une partie

de l'appareil, tandis qu'il est condensé dans l'autre, par suite de la pression exercée par le gaz même, et à l'aide du froid. La construction de l'appareil permet de faire passer l'acide liquide dans d'autres vases. *Hare*, craignant qu'un appareil en fonte ne fit explosion par l'effet d'une pression trop forte, en construisit plus tard un autre en fer forgé, avec lequel un pareil accident n'était pas à redouter. En effet, il arriva, peu de temps après que *Hare* eut fait connaître son appareil, que celui de *Thilorier*, après avoir servi pendant longtemps, éclata avec une violence extrême, et occasionna la mort d'*Osmin Hervey*, jeune chimiste de grande espérance.

Les expériences que *Faraday*, *Thilorier* et *Mitchell* entreprirent sur l'acide carbonique liquide ont conduit aux données suivantes.

Cet acide se présente sous la forme d'un liquide incolore, transparent, très-mobile, qui réfracte moins la lumière que ne le fait l'eau, et qui est plus fortement dilaté par la chaleur qu'aucun autre corps jusqu'à présent connu, plus même que des corps gazeiformes. D'après *Thilorier*, il se dilate quatre fois dans un vase extensible; d'après *Mitchell*, trois fois autant que l'air, tous deux étant chauffés d'un même nombre de degrés. Sa densité à différentes températures a été déterminée par *Thilorier* et par *Mitchell* comme il suit :

		Thilorier.	Mitchell.
A — 20°	densité.	= 0,90	—
A 0°	»	0,83	0,93
A + 6°,4	»	—	0,8825
A 10°,6	»	—	0,8530
A 20°,3	»	—	0,7385
A 30°,0	»	0,60	—

Suivant les calculs de *Thilorier*, la pression qu'exerce l'acide carbonique augmente pour chaque degré de température d'environ une atmosphère. A — 20° elle correspond à 26, et à + 30° à 76 atmosphères. *Brunel* espéra pouvoir tirer parti de cette propriété de l'acide carbonique pour produire, à l'aide de faibles variations de température, une grande force motrice; mais la force réelle se trouva être tellement inférieure aux résultats indiqués par le calcul, qu'on ne put l'employer avec avantage.

L'acide carbonique liquide se dissout en faible quantité dans l'eau, et la partie non dissoute nage à la surface de la solution. Il

peut être mêlé en toutes proportions avec l'alcool, l'éther, le sulfide carbonique et l'huile de térébenthine. Mis en contact avec du potassium, il se décompose avec dégagement de gaz; du carbonate potassique est produit, et le gaz qui se dégage est du gaz oxyde carbonique.

En 1835, *Thilorier* découvrit que l'acide carbonique liquide est tellement refroidi par l'abaissement de température résultant de son évaporation à la pression ordinaire de l'air, qu'il passe à l'état solide. Quand on fait arriver un jet très-mince d'acide carbonique liquide dans un flacon sec ou dans un matras de verre, ces vases se remplissent à l'instant même d'une fumée blanche et épaisse, d'où se déposent des flocons blancs qui s'attachent en partie aux parois et tombent en partie au fond. La portion qui est attachée au vase de verre y adhère si fortement qu'il est difficile de l'en retirer. L'acide se présente alors sous la forme d'une poudre blanche, volumineuse, qui ressemble à la magnésie blanche, se réduit facilement par la pression à la moitié de son volume, et a dans cet état l'aspect de petites pelotes de neige. Sous cette forme, l'acide carbonique ne se volatilise pas si subitement que lorsqu'il est liquide. Suivant les indications de *Mitchell*, il se passe trois heures et demie avant qu'une portion de 346 grains d'acide carbonique solide et fortement comprimé se volatilise entièrement à une température de  $+24^{\circ}$  à  $+25^{\circ}$ . L'acide non comprimé se volatilise plus rapidement; lorsqu'au contraire on enveloppe l'acide de coton, de manière à l'abriter de tout courant d'air, l'évaporation s'opère avec plus de lenteur.

*Mitchell* introduisit l'acide liquide dans un tube de verre fort et muni d'un robinet, et le plaça dans la neige. Dès qu'on ouvrit le robinet, l'acide entra en une ébullition très-violente, et se prit promptement en une masse blanche et poreuse. Lorsqu'on refroidit le tube à l'aide d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, le liquide qu'il contenait se congela; la partie qui la première prit la forme solide tomba au fond de la partie encore liquide, et quand le tout fut congelé, il y eut une masse blanche et compacte, mais nullement cristalline.

*Mitchell* a trouvé que la fusion de cet acide a lieu à  $-65^{\circ}$ . Suivant *Thilorier*, le froid que l'on peut produire par l'acide carbonique solide s'étend jusqu'à  $-95^{\circ}$  à  $-98^{\circ}$ . *Pouillet* chercha à déterminer ce degré de froid, tant par des expériences thermo-magnétiques



que par des thermomètres à air, dont les boules étaient, soit en verre, soit en platine. Les résultats qu'il obtint dans différentes expériences s'accordèrent très-bien; mais il n'arriva jamais à une température inférieure à  $-78^{\circ}$ . *Mitchell* arriva à  $-89^{\circ}$ , à la température extérieure de  $+30^{\circ}$ , et à  $-93\frac{1}{3}$  dans le vide. *Thilorier* reconnut qu'en mêlant l'acide carbonique solide avec de l'éther anhydre, dans lequel il est peu soluble à cette basse température, on l'empêche de se vaporiser aussi rapidement, sans diminuer sensiblement le degré de froid. A cet effet, il emploie un mélange pultacé des deux substances, dans lequel on plonge le corps qu'on veut refroidir. *Thilorier* et *Mitchell* trouvèrent l'un et l'autre que le refroidissement y atteint  $-98\frac{1}{3}$ . En mêlant l'alcool anhydre avec l'acide carbonique solide, *Mitchell* obtint seulement  $-81^{\circ}$  à l'air, et  $-93^{\circ}\frac{1}{3}$  dans le vide.

Toutefois on ne doit pas perdre de vue que toutes les évaluations de températures aussi basses sont incertaines, parce que nos thermomètres, tels qu'on les construit ordinairement, ne peuvent pas servir à cet usage. Pour ce qui concerne le degré d'exactitude des instruments employés pour évaluer la température, ceux de *Pouillet* paraissent mériter le plus de confiance.

Pour obtenir l'acide carbonique sous forme gazeuse, on décompose du carbonate calcique par le moyen de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide nitrique. L'emploi de l'acide sulfurique est moins dispendieux; mais, comme le sulfate calcique est insoluble, il faut, pour qu'on puisse remuer la masse, un appareil particulier, que je décrirai plus loin. L'acide nitrique, au contraire, est plus commode à employer: il ne demande qu'un flacon semblable à celui dont on se sert pour dégager le gaz hydrogène; on y introduit du carbonate calcique cassé en morceaux et non pulvérisé (des morceaux de marbre ou de craie), par-dessus lequel on verse de l'eau; on ajoute ensuite l'acide nitrique peu à peu, à mesure que le dégagement du gaz commence à se ralentir. On peut également employer l'acide chlorhydrique étendu. L'acide nitrique doit avoir été débarrassé de l'acide nitreux par l'ébullition, sans quoi une portion de ce dernier s'échappe avec le gaz acide carbonique et le rend impur. La même chose arrive quand on se sert d'un acide chlorhydrique qui n'est pas très-étendu. La craie et les calcaires d'alluvion donnent un gaz acide carbonique qui a toujours une odeur étrangère. Le calcaire primitif et les marbres

sont les seules substances desquelles on soit sûr de l'obtenir parfaitement pur.

Il faut recueillir le gaz sur le mercure, quand on ne veut pas en perdre, parce qu'il est soluble dans l'eau; mais celle-ci ne tarde pas à s'en saturer, et peut dès lors servir tout aussi bien que le mercure.

Le gaz acide carbonique est incolore et beaucoup plus pesant que l'air atmosphérique. Sa densité est de 1,524, d'après la pesée que j'ai faite avec *Dulong*, de 1,5201 d'après *Fab. Wrede*, de 1,5269 selon *Saussure*, et de 1,51961 suivant *Biot*. Sa réfraction absolue est de 0,000899573, et sa réfraction relative de 1,00476. Sa chaleur spécifique est de 1,2583; comparée avec celle d'un poids d'air égal au sien, elle s'élève à 0,828; et avec celle d'un poids égal d'eau, elle est de 0,221.

Ce gaz a une odeur aigrelette indéterminée, absolument comme la bière en fermentation, de laquelle il se dégage en grande quantité. Sa saveur est acide et un peu astringente. Il rougit la couleur bleue du tournesol; mais la couleur rouge disparaît à mesure que le gaz se volatilise. J'ai déjà dit qu'il éteint le feu, et asphyxie les animaux. Comme il est plus pesant que l'air, on peut le transvaser d'un vaisseau à large embouchure dans un autre. Si l'on enferme un animal de petite taille, par exemple. une souris, dans un vase de verre, et qu'on verse dans celui-ci du gaz carbonique contenu dans un autre, l'animal ne tarde pas à périr au milieu de convulsions. Si l'on épanche ce gaz sur une bougie allumée, elle s'éteint, et la mèche cesse même de brûler. Cependant il ne faut pas se figurer que, dans ces expériences, le gaz acide carbonique tombe à la manière de l'eau dans l'huile; au contraire, il se mêle très-rapidement avec l'air, de sorte que l'expérience échoue quand c'est d'un flacon ou d'une bouteille qu'on le verse. Certaines contrées de la terre nous le présentent dans des cavités souterraines, et quelquefois il fait irruption dans les galeries des mines, où il tue les ouvriers et éteint leurs lumières. Cependant l'air atmosphérique peut en contenir jusqu'à un vingtième de son volume sans devenir nuisible, et quelques expériences ont paru établir qu'un mélange de cette espèce serait utile dans le traitement de la phthisie pulmonaire.

A la chaleur rouge, le gaz acide carbonique est transformé, tant par le charbon que par d'autres corps combustibles, en gaz

oxyde carbonique. Si on le fait traverser par l'étincelle électrique, son volume augmente, et il se convertit en gaz oxygène et en gaz oxyde carbonique; cependant la décomposition n'est jamais complète. Si on enlève la portion d'acide non décomposée, par le moyen de l'eau de chaux, et qu'on fasse passer une étincelle électrique à travers le reste, il brûle avec explosion, et de l'acide carbonique se reproduit. Quand on dirige des vapeurs de phosphore à travers du carbonate calcique rouge, l'acide carbonique se trouve décomposé, le phosphore s'empare de l'oxygène, avec lequel il forme de l'acide phosphorique, et le charbon, qui se réduit, reste sous la forme d'une poudre noire, après qu'on a dissous le phosphore calcique. Le potassium qu'on fait fondre à l'aide de la chaleur dans du gaz acide carbonique s'enflamme et brûle en se convertissant en oxyde potassique, aux dépens de l'oxygène de l'acide, et donnant lieu à un dépôt noir de charbon qui reste quand on dissout l'alcali dans l'eau. Lorsqu'on introduit dans un tube fermé par un bout une petite boule de potassium bien nettoyé, qu'on la recouvre de carbonate potassique ou sodique, exempt d'eau et réduit en poudre fine, et qu'on chauffe cette extrémité du tube à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, le potassium s'oxyde aux dépens de l'acide carbonique, sans qu'il y ait dégagement de lumière, et la masse devient noire. Si l'on dissout l'alcali dans l'eau, après que le tube s'est refroidi, le charbon reste et peut être recueilli sur un filtre.

La volatilité de l'acide carbonique et la faiblesse de ses affinités font qu'il est déplacé par la plupart des autres acides. Il se dégage alors sous la forme de gaz; et quand c'est d'un liquide qu'il s'exhale, il donne naissance à une multitude de petites bulles, qui viennent crever à la surface, en pétillant. Si le dégagement a lieu d'une manière lente et à l'air libre, il n'est point accompagné de pétilllement à la surface. Au reste, c'est toujours des parois du vase ou des corps solides, surtout anguleux et réduits en petits morceaux, qui se trouvent dans la liqueur, que part la plus forte effervescence, phénomène qu'augmentent en général l'agitation et le mouvement, et dans lequel on observe la même chose que ce qui arrive pendant l'ébullition de l'eau, où, comme je l'ai dit, le dégagement du gaz aqueux se fait plus facilement au contact des corps étrangers, surtout de ceux qui sont à l'état pulvérulent.

L'eau absorbe jusqu'à 1,06 de son volume de gaz acide carbo-

nique ; mais , à une température plus basse , et sous une pression plus considérable , elle peut en prendre bien davantage qu'à la température moyenne ordinaire de l'atmosphère et à la hauteur moyenne du baromètre. Aussi parvient-on à la combiner avec deux et trois fois son volume de ce gaz , mesuré à la température de + 16 degrés et à 25 pouces d'élévation du baromètre. Je dois cependant ajouter que ce rapport ne se maintient pas à toutes les pressions ; de sorte qu'à une pression de 21 atmosphères , par exemple , l'eau ne dissout pas 21,2 fois son volume d'acide carbonique , mesuré à la pression ordinaire , car la solubilité plus grande du gaz dans l'eau , à l'aide de la pression , diminue peu à peu , et atteint bientôt ses dernières limites. A une pression de 7 atmosphères , l'eau ne renferme , d'après *Coüerbe* , qu'un volume d'acide carbonique 5 fois aussi grand que celui qu'il prend à la pression ordinaire ; à une pression plus forte , ce volume de gaz introduit dans l'eau diminue de plus en plus. Nous avons vu qu'à la pression à laquelle l'acide carbonique est liquide , il ne se dissout pas dans toutes les proportions dans l'eau.

La combinaison de l'eau avec le gaz acide carbonique s'effectue de la manière suivante , dans un appareil dont l'invention est due à J. G. *Gahn*. On prend un flacon dont la capacité soit de deux à trois cents pouces cubes. Ce flacon porte deux tubulures (pl. II, fig. 2), dont l'une *a b* doit être un peu large ; on y introduit un entonnoir (fig. 3), qu'on assujettit au moyen d'une bourse de caoutchouc coupée par le bas , et sertée hermétiquement autour du col du flacon , tandis que son orifice supérieur est fixé autour d'un rétrécissement pratiqué au-dessous de l'entonnoir. On ferme l'autre tubulure avec un bon bouchon de liège , dans lequel a été adapté préalablement un tube de verre recourbé. Le tout est disposé comme l'indique la fig. 4. Ce tube est réuni avec deux ou plusieurs autres par le moyen de petites bourses en caoutchouc ouvertes aux deux bouts , dans lesquelles on introduit les tubes , et qu'on attache ensuite de manière qu'ils ferment bien. On glisse dans l'entonnoir une baguette de bois , qui descend jusqu'au fond du flacon. Cet appareil sert pour le dégagement de l'acide.

On le combine avec l'eau dans une chaudière de cuivre (fig. 5, A), qui doit être bien étamée en dedans. Au fond de cette chaudière est un trou dans lequel se trouve soudée une douille en cuivre

*d*, longue de deux pouces, sur six à huit lignes de diamètre. On adapte à cette douille un bouchon de liège, préalablement trempé dans de la cire fondue, et qu'on y enfonce à coups de battoir. Ce bouchon a dû être percé d'avance d'un trou par lequel on fait passer le manche d'une fourchette en fer (fig. 6), qu'on frotte avec un peu de suif avant de l'introduire, et qui entre à frottement de manière à interdire tout passage à l'eau. Sur les dents de la fourchette, qui se trouve dans la chaudière, on place un volant (*e*) de cuivre étamé. Au point *d* s'adapte une petite poulie métallique (*f*), qui est placée en dehors sous la chaudière, et qui est retenue par un petit écrou. Le tout ensemble représente ce qu'on voit dans la fig. 5.

On pose la chaudière sur un support en bois (fig. 7, *dddd*), à la surface duquel une corde, embrassée par une grande roue (*ccc*), met en mouvement la petite poulie située sous le fond de la chaudière de manière que le volant renfermé dans celle-ci tourne avec rapidité sur lui-même. En *aa* sont des charnières qui permettent, quand on n'emploie pas l'appareil, de le ployer en deux pour qu'il occupe moins de place. En *b* est une vis à l'aide de laquelle on peut à volonté rapprocher la grande roue de la chaudière ou l'en éloigner, de manière à tendre ou relâcher la corde. La fig. 5, C, représente une cloche de cuivre étamé (1), ayant la même hauteur que la chaudière, mais d'un diamètre un peu plus petit, afin qu'on puisse aisément la faire entrer dedans. Son fond est en *ab*; et elle est ouverte en *de*. Elle doit être ajustée de manière que, quand elle se trouve dans la chaudière, son fond *ab* plonge d'une ou de quelques lignes au-dessous de la surface de l'eau. Son couronnement *afcb* sert, non-seulement à soutenir le tube recourbé *cb*, au moyen duquel le gaz est amené sous la cloche, et qui sans cela se romprait facilement, mais encore à empêcher que, la cloche s'enfonçant davantage pendant que l'eau tourne sur elle-même, le liquide ne coule sur son fond, et que, présentant ainsi une plus grande surface à l'air, il ne perde une partie du gaz dont il venait de se charger.

Lorsqu'on veut combiner de l'eau avec du gaz acide carbonique, on verse dans la chaudière de l'eau mêlée avec un sixième de son

(1) Elle peut être aussi en fer-blanc; mais alors on n'obtient jamais l'eau saturée d'acide carbonique parfaitement exempte de fer.

poids de glace pilée, jusqu'à ce que le liquide en remplisse la partie cylindrique; ensuite on plonge la cloche dans la chaudière, de manière qu'elle soit complètement pleine d'eau. Cela fait, on remplit le flacon (fig. 2), au quart, de calcaire ou de marbre réduit en poudre fine, et on verse ensuite, par l'entonnoir, de l'acide sulfurique étendu de six à huit parties d'eau. Cet acide s'empare de la chaux, avec laquelle il forme du gypse, et chasse l'acide carbonique, qui se dégage à l'état de gaz, en faisant effervescence. Comme le gaz qui sort le premier entraîne l'air atmosphérique du flacon, on ne le recueille pas. Plus tard, l'extrémité libre du tube de dégagement est adaptée, par le moyen d'un bouchon de liège, dans l'ouverture *cb* de la cloche (fig. 5, C), et on l'y fixe de la même manière qu'au flacon. On verse alors peu à peu de l'acide sulfurique par l'entonnoir (qui ne peut pas laisser échapper de gaz, parce que son orifice inférieur est couvert, au fond du flacon, par la masse liquide), en ayant soin de bien remuer le mélange au moyen de la baguette en bois et de l'entonnoir mobile, afin que l'acide puisse agir uniformément sur le carbonate calcaire. Il est bon de faire traverser au gaz acide carbonique un flacon intermédiaire rempli d'eau, dans lequel il dépose les particules d'acide sulfurique et de gypse qu'il entraîne en se dégageant, ce qui fait qu'il arrive plus pur dans la cloche. A mesure que le gaz se dégage, la cloche s'élève; et dès qu'elle est montée assez pour que son bord inférieur ne soit plus qu'à environ un demi-pouce de la surface de l'eau, on commence à faire tourner la roue, pour mettre en mouvement le volant contenu dans la chaudière, et remuer l'eau de manière qu'elle présente toujours une nouvelle surface au gaz. La glace la refroidit jusqu'à zéro, ou quelques degrés au-dessus, diminue ainsi le volume du gaz qu'elle absorbe, et fait qu'elle peut en prendre davantage. Pendant l'action du volant, la cloche descend, tant par l'absorption du gaz que par le mouvement central de l'eau, qui chasse cette dernière vers le bord supérieur de la chaudière, raison pour laquelle ce bord doit être replié en dedans, comme l'indique la fig. 5, A, pour empêcher que l'eau ne déborde.

Un levier, garni d'une corde attachée à la cloche C, sert, non-seulement à retenir celle-ci et à empêcher ainsi que l'eau ne passe par-dessus les parois latérales pendant l'action du volant, mais encore à tenir la cloche droite quand elle s'élève pendant le déga-

gement du gaz ; c'est pourquoi il doit être garni d'un petit poids à son autre extrémité. Quand la cloche ne s'enfoncé plus, on cesse de tourner, et on laisse sortir le fluide aëriiforme qui n'a point été absorbé : c'est un mélange de gaz acide carbonique et d'air atmosphérique provenant de l'eau et de l'appareil.

On dégage ensuite une plus grande quantité de gaz par le moyen de l'acide sulfurique ; la cloche monte de nouveau, et l'on met l'eau en mouvement. On recommence ainsi quatre ou cinq fois de suite, en ayant soin chaque fois de faire sortir l'air qui n'a point été absorbé. Lorsqu'enfin, après un long tournoisement, la cloche refuse de s'enfoncer davantage, et qu'elle est encore pleine de gaz, à moitié ou aux deux tiers, l'eau se trouve saturée. Si toutes les jointures ont été bouchées hermétiquement (1), et que l'expérience ait été conduite avec la circonspection nécessaire, cette eau contient un volume de gaz égal au sien, tous deux mesurés au point de congélation ou à la température que le liquide avait acquise. On la verse alors dans des bouteilles froides, qu'on a préalablement remplies de gaz acide carbonique, sans quoi elle deviendrait moins saturée, parce qu'il s'en évapore une petite portion pendant la transvasation. Cependant cette perte est si peu considérable qu'on peut n'y avoir point égard quand on opère en grand. Lorsqu'on met l'eau en bouteilles, il faut se servir d'un robinet un peu large, afin que le liquide coule rapidement ; il doit aussi descendre jusqu'au fond de la bouteille, précaution nécessaire pour prévenir la perte de gaz occasionnée par le mouvement violent de l'eau, qui aurait lieu nécessairement si on faisait couler l'eau le long des parois du vase, ou si on la laissait tomber par filet au milieu. Au reste, par rapport au mélange des gaz avec l'eau, je renvoie aux principes que j'ai développés précédemment, et qui démontreront combien il est nécessaire que le gaz acide carbonique soit pur, surtout vers la fin de l'opération.

L'eau saturée de gaz acide carbonique a une saveur agréable,

(1) Si les joints ne sont pas bien bouchés, de l'air atmosphérique s'introduit et se mêle avec le gaz pendant que le volant tourne, le gaz acide carbonique se trouvant dilaté dans l'intérieur, parce que l'on retient la cloche, afin d'empêcher l'eau d'être chassée dehors par le mouvement central. Dans ce cas, l'eau ne peut jamais se saturer d'acide carbonique, quoique la cloche ne s'abaisse plus pendant le mouvement giratoire du liquide. De l'air peut aussi entrer de cette manière par l'entonnoir qui sert à introduire l'acide sulfurique, quand le mélange gypseux contenu dans le flacon est trop liquide.

piquanté, et faiblement digrelette. Elle rougit le papier de tournesol, précipite l'eau de chaux, et perd tout son acide quand on la fait bouillir, ou quand on la place sous le récipient de la machine pneumatique. Sa densité est de 1,0015. On la nomme communément *eau gazeuse*. Une eau préparée de la sorte à zéro, et qu'on chauffe jusqu'à + 18 degrés dans une bouteille bien bouchée, laisse échapper une partie de son acide carbonique avec effervescence, lorsqu'on enlève le bouchon. Si on la fait geler, l'acide se condense dans la portion non congelée, jusqu'à ce qu'enfin celle-ci venant à se solidifier aussi, il s'échappe sous la forme de gaz et brise le vase. Une eau faiblement chargée d'acide carbonique peut se congeler sans perdre son gaz, lorsque le vase est capable de le supporter. Divers métaux, le fer surtout, se dissolvent en petite quantité dans l'eau gazeuse, aux dépens de l'oxygène du liquide.

L'eau saturée de gaz acide carbonique est plus agréable à boire et étanche mieux la soif que l'eau pure. Aussi la préparé-t-on artificiellement pour la vendre comme boisson, surtout en Angleterre. *Bramah* a imaginé une pompe foulante, au moyen de laquelle on peut imprégner l'eau de plusieurs fois son volume de gaz acide carbonique, et un appareil à boucher les flacons, qui permet de les remplir et de les sceller sans que l'eau perde de son gaz. Lorsqu'on débouche un flacon ainsi préparé, une portion du gaz s'échappe en produisant une détonation, et on boit l'eau pendant l'effervescence due à ce dégagement.

Dans plusieurs contrées de l'Europe, en Allemagne surtout, on trouve des eaux naturellement chargées d'acide carbonique, qui contiennent, en outre, des carbonates alcalins et terreux, du carbonate de fer ou de manganèse, et plusieurs autres sels étrangers : telles sont les eaux de Pyrmont, de Fachingen, de Selters, et, comme je l'ai déjà dit plus haut, celles de beaucoup d'endroits où se voient des restes d'anciens volcans éteints. En ajoutant à de l'eau gazeuse, préparée par le procédé qui vient d'être décrit, les sels que ces eaux contiennent, et dans les mêmes proportions, on obtient des eaux minérales artificielles, qui ressemblent parfaitement aux naturelles, sous le point de vue médical.

Les eaux gazeuses naturelles conservent beaucoup plus longtemps leur acide carbonique dans des vaisseaux ouverts que les eaux gazeuses qui ont été préparées artificiellement au moyen



de la pompe foulante de *Bramah*. Celles-ci perdent presque tout leur gaz dans l'espace de quelques minutes. On a conclu de là que l'union opérée au sein de la terre entre l'acide carbonique et l'eau était beaucoup plus intime que celle qu'on est capable de produire par l'art, voire au moyen de la pression la plus forte. Voilà pourquoi plusieurs médecins, remplis de préjugés, prétendent que les eaux gazeuses naturelles sont beaucoup plus efficaces, sous le point de vue médical, que les eaux minérales factices. Cette manière d'être différente tient au contraire à une cause tout autre. Le gaz acide carbonique imprégné dans l'eau au moyen de l'appareil de *Bramah* se trouvant mêlé à une grande quantité d'air atmosphérique, à cause du peu de soin qu'on met à cette préparation, dès que la pression vient à cesser, l'eau abandonne tout de suite le gaz acide carbonique, comme si elle n'eût été chargée que d'un seul gaz beaucoup moins soluble que l'acide carbonique, ainsi que je l'ai déjà rapporté en traitant de la solubilité des gaz dans l'eau. Dans la méthode de *Gahn*, le gaz acide carbonique reste, au contraire, presque entièrement exempt d'air atmosphérique, et les eaux ainsi obtenues conservent leur gaz aussi longtemps que les eaux naturelles. Sans doute que les eaux préparées au moyen de l'appareil de *Bramah* jouiront de la même propriété dès qu'on emploiera du gaz carbonique pur.

Les boissons spiritueuses qui moussent quand on les transvase contiennent de l'acide carbonique, qui s'en dégage par une longue effervescence; telles sont la bière et le vin de Champagne. L'acide carbonique s'y est développé par la fermentation, et il y est retenu par les parois et le bouchon des bouteilles. Ces liqueurs moussent en pétillant encore davantage lorsqu'on y ajoute du sucre, ce qui provient de l'air contenu dans les pores du sucre, qui en se dégageant entraîne de l'acide carbonique, mais surtout de la tendance qu'a cet acide à reprendre la forme gazeuse à la surface des corps solides plongés dans l'eau qui le tient en dissolution.

Le phénomène produit par le dégagement de l'acide carbonique était connu des anciens sous le nom d'*effervescence*, et rangé par eux au nombre des plus importants. *Black* fit voir qu'il est dû au dégagement d'une espèce de gaz auquel il donna le nom d'*air fixe*, parce qu'il avait trouvé qu'il existait à l'état solide dans divers corps. *Bergmann* prouva que ce gaz est un acide, et l'appela *acide aérien*; il inventa la manière de le combiner avec l'eau, et

fit connaître en grande partie sa manière de se comporter avec les alcalis, les terres et les métaux.

L'acide carbonique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	27,3045	1
Oxygène.....	72,6955	2

Son poids atomique est  $\approx 27,12$  ; sa formule  $\text{=CO}^2$  ou  $\ddot{\text{C}}$ . Sa capacité de saturation est égale à la moitié de son oxygène, c'est-à-dire  $\text{= } 36,348$ . C'est un acide très-faible, et la plupart des autres acides l'expulsent de ses combinaisons, sous forme de gaz. Les carbonates à bases alcalines, tant neutres que saturés d'acide, ont une saveur alcaline et réagissent à la manière des alcalis. A l'état de gaz, l'acide carbonique est composé de 1 volume de carbone gazeux et de 2 volumes de gaz oxygène, réduits par la condensation de 3 à 2 volumes.

*Dumas* et avec lui quelques autres chimistes français admettent que le poids atomique de carbone n'est que la moitié de celui qui vient d'être indiqué, et regardent l'acide carbonique comme formé de 1 atome de carbone et de 1 atome d'oxygène, ou, à l'état de gaz, de 1 volume de carbone gazeux et de 1 volume de gaz oxygène, condensés en 1 volume. D'après leur manière de voir, les carbonates neutres sont composés de 1 atome de base et de 2 atomes d'acide, de sorte que ces sels constitueraient une exception à tous les autres sels neutres. En adoptant cette composition, ces chimistes étaient primitivement partis de quelques analyses de corps organiques qu'ils avaient entreprises. Les résultats obtenus par ces analyses furent tels que le nombre d'atomes de carbone dans les corps analysés finissait par  $\frac{1}{2}$  atome. En réduisant le poids atomique du carbone à la moitié, ils obtinrent des atomes de carbone entiers, et les analyses vicieuses eurent l'apparence de l'exactitude. Depuis lors, ces analyses ont été rectifiées, et on a reconnu que le demi-atome reposait sur une erreur d'observation; mais la manière de voir fondée sur cette erreur fut conservée.

*Acide-chlorure carbonique* ou *carbonate de chlorure carbonique*. De même que l'acide sulfurique et l'acide phosphorique se combinent avec les chlorures sulfurique et phosphorique, l'acide carbonique s'unit au chlorure de son radical. Cette combinaison fut découverte en 1817, par *John Davy*, qui lui donna le nom de phosgène (de

φῶς, lumière, et γεννάω, j'engendre) parce qu'elle prend naissance quand on expose un mélange de gaz chlore et de gaz oxyde carbonique à la lumière directe du soleil. Ce nom mal choisi fut plus tard remplacé par celui de gaz *chloroxy-carbonique*, parce qu'on crut que la combinaison était formée d'acide carbonique et de chlore. En effet, il n'était pas possible d'imaginer une autre composition rationnelle de ce corps, tant qu'on ne connaissait pas d'autres combinaisons des acides avec les chlorides au maximum.

Pour préparer ce gaz, on se sert d'un flacon à l'émeri, portant à l'extérieur deux marques, l'une en face de l'autre, qui indiquent exactement le partage en deux moitiés de la capacité du vase. Ce flacon est rempli de mercure et renversé sur la cuve à mercure; on y fait ensuite arriver du gaz oxyde carbonique de manière à l'en remplir jusqu'à la moitié ou jusqu'à la marque, quand le flacon est assez enfoncé dans le mercure pour que les niveaux extérieur et intérieur soient égaux. On tient tout prêt un flacon plein de gaz chlore sec, avec lequel on remplit promptement l'autre moitié du flacon contenant le gaz oxyde carbonique; ensuite on ferme hermétiquement le flacon, en se servant d'un bouchon dont le tiers supérieur est enduit de suif, et on l'expose à la lumière directe du soleil. Dès que l'on s'aperçoit que la couleur du gaz chlore a disparu, on ouvre le flacon sur le mercure qui monte jusqu'aux marques quand celui-ci se trouve à égale hauteur en dedans et en dehors. On reconnaît par là que le nouveau gaz incolore est composé de 1 volume de gaz oxyde carbonique et de 1 volume de chlore gazeux, condensés en 1 volume. Le léger excès de gaz chlore qui pourrait s'y trouver est bientôt absorbé par le mercure.

Ce composé se présente sous la forme d'un gaz incolore, qui a une odeur particulière, suffocante, et irrite fortement les yeux, le nez, et les organes de la respiration. Sa densité, déterminée par l'expérience, est = 3,408. L'alcool anhydre l'absorbe sans l'altérer et en prenant l'odeur qui lui est particulière; mais l'eau et tous les corps inorganiques oxydés le décomposent. Il ne subit aucun changement par l'étincelle électrique, pas même quand il a été préalablement mêlé avec du gaz hydrogène ou du gaz oxygène. Lorsqu'on mêle le gaz acide chloroxy-carbonique avec la poudre de métaux, même de ceux qui, comme par exemple l'antimoine et l'arsenic, n'ont pas une forte tendance de combinaison, le métal

s'unit au chlore, et le gaz est ramené à l'état de gaz oxyde carbonique. Quand on le mêle avec quatre fois son volume de gaz ammoniac, les gaz se condensent en un corps blanc, non cristallisé, qui peut être transporté, par voie de sublimation, d'une place du vase à l'autre, sans éprouver de changement. Si l'on ajoute à ce corps un peu d'eau, la moitié de l'ammoniaque se dégage, et l'eau dissout du chlorure ammonique et du carbonate d'oxyde d'ammonium, dans le rapport de 1 atome du premier et de 1 atome du dernier. L'eau décompose ce gaz de telle manière que de l'acide carbonique est mis en liberté et de l'acide chlorhydrique dissous. Il se forme dans ce cas 2 atomes d'acide carbonique et 2 équivalents d'acide chlorhydrique. Lorsqu'on met le gaz en contact avec un oxyde, une terre ou un alcali, il est absorbé, et l'on obtient un mélange de 2 atomes de chlorure et 2 atomes de carbonate.

Ce corps consiste en une combinaison de 1 atome de carbone avec 1 atome d'oxygène et 1 équivalent de chlore. Comme le chlore ne s'unit pas directement aux oxydes, le carbone doit y être partagé entre l'oxygène et le chlore. Or, s'il est composé de 2 atomes de carbone, de 2 atomes d'oxygène et de 2 équivalents de chlore, nous avons 1 atome de carbone combiné avec deux atomes d'oxygène à l'état d'acide carbonique, et 1 atome de carbone, combiné avec 2 équivalents de chlore à l'état de chlorure carbonique, et le corps gazeiforme est une combinaison de 1 atome d'acide carbonique avec 1 atome de chlorure carbonique. Cette composition fournit les résultats numériques suivants :

	Centièmes.	Atomes.		Centièmes.	Atomes.
Carbone ..	12,16	..... 2			
Chlore....	71,65	..... 4	Acide carbonique.	22,29	... 1
Oxygène..	16,19	..... 2	Chlorure carboniq.	77,71	... 1

Poids atomique = 1235,54; Formule =  $CG^2 + \ddot{C}$ . A l'état de gaz cet aci-chloride est composé de 1 volume de gaz acide carbonique et de 1 volume de chlorure carbonique, unis sans condensation, et ayant ensemble une densité de 6,816, dont la moitié = 3,408 coïncide avec la densité déterminée par l'expérience. D'après cela, la théorie de la décomposition du gaz par l'eau et par les oxydes est facile à concevoir. Le chlore s'unit à l'hydrogène de l'eau ou au métal de l'oxyde pour donner 2 atomes de chlorure, et le carbone se combine avec l'oxygène de l'eau ou de l'oxyde, pour former 1 atome d'acide carbonique qui, ajouté à ce-

lui déjà contenu dans le gaz, fait 2 atomes. 1 atome de gaz produit donc avec les oxydes 2 atomes de chlorure et 2 atomes de carbonate. Quand les métaux enlèvent au gaz son chlore, l'atome de carbone contenu dans le gaz se combine à l'état naissant avec l'acide carbonique, et l'on obtient 2 atomes de gaz oxyde carbonique.

L'*aci-trichloride carbonique* a été découvert par *Regnault*. On l'obtient en exposant l'*aci-bichloride formique* (corps liquide qui sera décrit plus loin à l'article de l'acide formique), au milieu d'une atmosphère de gaz chlore sec, d'abord à la lumière du jour, puis à la lumière directe du soleil, jusqu'à ce que le chlore cesse d'être absorbé : le radical de l'acide formique est composé de 2 atomes de carbone et de 2 atomes d'hydrogène. Le chlore s'unit à cet hydrogène pour donner naissance à de l'acide chlorhydrique, qui se dégage sous forme de gaz, jusqu'à ce qu'il ne reste que du carbone, de l'oxygène et du chlore. 2 atomes d'*aci-bichloride formique*, dans lesquels 12 atomes d'hydrogène se trouvent ainsi remplacés par 12 atomes de chlore, produisent 3 atomes d'*aci-trichloride carbonique*.

Si l'on commence par exposer le mélange à la lumière directe du soleil, surtout quand celle-ci est intense, la réaction opérée par le chlore est si violente que la masse prend feu, et se trouve détruite.

L'*aci-trichloride carbonique* est un liquide incolore, d'une odeur extrêmement suffocante et d'une densité = 1,594. Il entre en ébullition à + 100°, et le gaz ainsi obtenu a une densité de 4,3522. Les autres propriétés n'ont pas été examinées. Il est composé de ;

	Centièmes.	Atomes.		Centièmes.	Atomes.
Carbone .	9,52	.. 4			
Chlore...	84,14	.. 12	Acide carbonique.....	8,72	.. 1
Oxygène.	6,34	.. 2	Chloride carbonique...	91,28	.. 3

Poids atomique = 3156,39; formule =  $\text{C} + 3\text{CCl}^2$ . Sa densité à l'état gazeux s'accorde parfaitement avec le rapport d'après lequel 1 volume de gaz acide carbonique et trois volumes de gaz chloride carbonique s'y trouvent réunis sans avoir éprouvé de condensation.

*Acid-chlorure carbonique et aci-chlorure sulfureux.* Cette singulière combinaison a été découverte, en 1812, par *Alex. Marcet* et moi. Lorsqu'on verse dans un vaisseau incomplètement fermé un poids donné de sulfide carbonique avec seize fois autant d'un mélange d'acide nitrique et chlorhydrique, tous deux con-

centrés, le sulfide prend d'abord une teinte jaune rougeâtre ; puis il acquiert peu à peu plus de consistance, avec une couleur plus claire ; et au bout de deux à trois semaines, on le trouve converti en une masse blanche et cristalline, qui a l'apparence du camphre. On obtient plus rapidement ce composé, en exposant du sulfide carbonique à l'action du gaz chlore humide ; mais il ne prend naissance que quand le chlore est sec, parce que ce gaz est alors absorbé par le sulfide carbonique, d'où l'on peut le dégager par la chaleur.

Cette masse blanche a une odeur pénétrante, désagréable, et un peu analogue à celle du chlorure de soufre. Sa saveur est brûlante, puis acidule. Elle n'agit point sur le papier de tournesol sec ; mais quand celui-ci est humide, elle le rougit avec force en peu d'instant. Elle fond par l'effet de la chaleur avec beaucoup de facilité, et cristallise par le refroidissement. On peut la distiller à une température élevée, sans qu'elle subisse aucune altération. Chauffée dans des vaisseaux clos, elle se sublime sur les parois, absolument comme le camphre, et produit ainsi de petits cristaux incolores et limpides, qui semblent être des cubes. L'eau ne la dissout point, et quand on la fait chauffer avec ce liquide, elle le traverse en grande partie sous forme de vapeurs, tandis qu'une portion peu considérable se décompose, laissant des acides chlorhydrique et sulfureux en dissolution dans l'eau, et dégageant de l'acide carbonique sous forme gazeuse. Si on la laisse longtemps en contact avec l'eau, elle se décompose peu à peu, et l'eau devient acide.

Elle se dissout dans l'éther, l'alcool, les huiles grasses et volatiles, et le sulfide carbonique. Sa dissolution alcoolique a une saveur très-acide et en même temps extrêmement désagréable. Lorsqu'on la mêle avec une dissolution de nitrate argentin dans l'alcool, il ne se produit pas d'abord de précipité ; mais, au bout de quelques instants, on voit s'en former un qui augmente ensuite peu à peu. Si l'on plonge un morceau de zinc dans la dissolution alcoolique, le métal s'y dissout, avec dégagement d'un gaz qui exhale une odeur fétide insupportable. Quand on verse de l'eau dans la dissolution alcoolique, la plus grande quantité du corps que l'alcool tenait en dissolution se précipite. La potasse caustique dissout cette substance lentement et sans laisser de résidu : la dissolution contient de la potasse combinée avec de l'a-

cide sulfureux et de l'acide carbonique, et en outre du chlorure potassique. Si on fait passer ce composé sous forme de vapeurs sur du fer métallique rouge, il se décompose également, avec production de chlorure et de sulfure ferreux, pendant qu'un mélange gazeux d'acide carbonique et d'oxyde carbonique se dégage.

Il est composé de :

Centièmes. Atomes.		Centièmes. Atomes.	
Carbone.	5,60 .. 2		
Soufre..	14,76 .. 2	Aci-chloride carbonique.	45,371 .. 1
Chlore..	64,96 .. 8	Aci-chlorure sulfureux.	54,629 .. 1
Oxygène	14,68 .. 4		

Poids atomique = 2723,17 ; formule =  $(\ddot{C} + Cl^{\cdot}) + (\ddot{S} + SCl^{\cdot})$ .

## 2. Acide oxalique.

L'Acide oxalique a été découvert par *Scheele*. La nature le forme dans certaines plantes, et on peut le produire artificiellement, en faisant bouillir des substances animales ou végétales avec de l'acide nitrique étendu, ou en faisant fondre, à l'aide d'une chaleur convenablement ménagée, différentes matières organiques, par exemple de la sciure de bois, de la toile de lin, de l'amidon, de la soie, etc., avec de l'hydrate potassique sec, jusqu'à ce que la masse, qui devient d'abord noire et dégage du gaz hydrogène, ait repris une couleur blanche. La potasse renferme alors, outre l'acide carbonique, une quantité considérable d'acide oxalique nouvellement formé. La nature nous l'offre, tantôt à l'état de liberté, comme dans les poils du pois chiche (*cicer arietinum*), d'où il suinte peu à peu lorsqu'on en coupe l'extrémité; tantôt combiné avec la potasse, et constituant un sursel, comme dans l'oseille (*oxalis acetosella*). Ce sel cristallise par l'évaporation ménagée du suc de la plante, et porte le nom de *sel d'oseille*. Pour en retirer l'acide, on le fait dissoudre dans de l'eau chaude, et l'on verse de la dissolution de carbonate potassique dans la liqueur jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'acide libre du sel soit parfaitement saturé. Alors on ajoute de la dissolution d'acétate plombique, tant qu'il s'y fait un précipité. L'acide acétique se combine avec la potasse du sel d'oseille, tandis que l'acide oxalique produit, avec l'oxyde plombique, un sel blanc et insoluble dans l'eau, qui se rassemble au fond du vase.

On filtre le mélange, on lave bien le sel plombique avec de l'eau chaude, sur le filtre, puis on le fait sécher dans du papier gris. Cent parties d'oxalate plombique sec sont alors mêlées avec 33 parties d'acide sulfurique d'une densité de 1,85, qu'on a préalablement étendues de dix fois autant d'eau, et avec lesquelles on les laisse en digestion pendant vingt-quatre heures, en remuant souvent. L'acide sulfurique s'empare de l'oxyde plombique, avec lequel il forme un sulfate insoluble, et l'acide oxalique reste en dissolution dans l'eau; on peut le faire cristalliser par l'évaporation. Dès qu'une partie de cet acide est cristallisée, on évapore de nouveau l'eau-mère, qui donne encore des cristaux, et l'on continue de même jusqu'à ce qu'elle soit totalement épuisée. Cependant il faut toujours s'assurer qu'il ne contient pas d'acide sulfurique, dont une petite quantité peut se trouver mêlée avec lui quand on n'a pas exactement observé, en décomposant le sel plombique, les proportions requises de cet acide. Pour cela, on laisse tomber une goutte de chlorure barytique dans une petite quantité d'acide oxalique; s'il ne se fait pas de précipité, ou si celui qui se forme est soluble dans l'acide nitrique, l'acide était exempt d'acide sulfurique. Dans le cas contraire, on doit le mettre en digestion avec une plus grande quantité d'oxalate plombique. Une autre impureté, à laquelle il faut avoir égard, lorsqu'on emploie l'acide oxalique du commerce, consiste dans un certain mélange de bases, notamment de potasse ou de chaux. Pour découvrir ces corps, on fait brûler une petite quantité de l'acide dans un creuset de platine: si l'acide contient de la potasse, on obtient un résidu soluble dans l'eau et réagissant à la manière des alcalis; s'il contient de la chaux, le résidu est terreux et insoluble dans l'eau.

Le procédé qu'on suit le plus ordinairement pour préparer l'acide oxalique consiste à décomposer le sucre par l'acide nitrique. On a pour cela plusieurs préceptes, parmi lesquels le suivant, dû à *Schlesinger*, fournit le produit le plus abondant. On dissout 1 partie de sucre en pain, pur et sec, dans  $8\frac{1}{4}$  parties d'acide nitrique de 1,38 densité, et on chauffe la solution dans un matras à long col, opération dans laquelle il se dégage, avec beaucoup de vivacité, un mélange de gaz acide carbonique et de gaz oxyde nitrique. On entretient la chaleur tant qu'il se développe du gaz, et l'on évapore la liqueur au bain-marie, dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que  $\frac{1}{6}$  de son volume pri-



mitif. En la laissant alors refroidir, l'acide s'en dépose, au bout de douze heures, sous forme cristalline. L'eau-mère est décantée et évaporée au bain-marie jusqu'à ce que la matière desséchée soit débarrassée de tout l'acide nitrique. On dissout le résidu dans une petite quantité d'eau bouillante, et on fait cristalliser la solution. De cette manière on obtient une quantité d'acide oxalique égale à 58 ou 60 pour cent du poids du sucre employé. Tous les cristaux sont placés dans un endroit chaud afin qu'ils s'effleurissent; on les y laisse aussi longtemps qu'ils répandent une odeur d'acide nitrique, puis on les dissout de nouveau dans l'eau chaude, et on les laisse cristalliser. En préparant l'acide de cette manière, on peut l'obtenir presque parfaitement pur; mais il revient toujours plus cher que celui du commerce, parce que ce dernier est un produit accessoire, fourni par d'autres opérations, par exemple quand on se procure du gaz oxyde nitrique pour préparer l'acide sulfurique en grand, etc.

L'acide oxalique est un réactif très-important, et le chimiste doit s'assurer de sa pureté absolue. Pour l'avoir dans cet état, on ne peut guère employer d'autre moyen que la sublimation, par laquelle l'acide est dépouillé des substances étrangères. *Schlesinger* conseille de procéder à cette opération comme il suit : On laisse l'acide oxalique s'effleurir, jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids à la température de  $+100^{\circ}$ . On l'introduit alors dans un matras de verre, et on plonge celui-ci dans un bain d'huile, de manière que l'huile s'élève un peu au-dessus de la place qu'occupe l'acide oxalique de l'intérieur. On chauffe le bain d'huile, et on en maintient la température entre  $+150^{\circ}$  et  $160^{\circ}$ . L'acide se sublime lentement, mais sans éprouver la moindre décomposition, celle-ci n'ayant lieu qu'au-dessus de  $+160^{\circ}$ . A la fin, les matières non volatilisées contenues dans l'acide restent au fond du matras; elles consistent ordinairement en oxalates potassique et calcique. Après avoir retiré le matras, on le laisse refroidir, on le nettoie en dehors et on le brise au-dessus du sublimé, avec la précaution d'éviter que la matière restée dans la portion séparée du matras ne tombe sur le sublimé. Le produit de la sublimation est de l'acide oxalique aqueux, chimiquement pur et composé de 1 atome d'acide et de 1 atome d'eau.

Il se présente sous forme d'une masse blanche, cohérente et cristalline. Il est sans odeur, et a une saveur acide très-forte.

Quand on le chauffe, il commence à se sublimer à  $+135^{\circ}$ , sans entrer en fusion. La sublimation s'effectue avec la plus grande rapidité entre  $+150^{\circ}$  et  $+160^{\circ}$ ; à  $+170^{\circ}$ , l'acide commence à être décomposé. Le sublimé devient alors jaune, et il se dégage de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acide formique. A  $+216^{\circ}$ , il entre en ébullition; à  $+222^{\circ}$ , l'atome d'eau que renfermait l'acide, s'en sépare tout à coup, et à  $227^{\circ}$  il se sublime de belles et grandes aiguilles, qui n'ont pas encore été examinées, et qui se résolvent à  $+232^{\circ}$ , sans laisser de résidu, en produits gazeiformes. Les températures précédentes ont été citées d'après *Schlesinger*, et je présume que la température du bain d'huile a servi à les déterminer. Mais on sait que la température intérieure du vase est toujours plus basse de quelques degrés. D'autres chimistes ont trouvé que l'acide était décomposé par une chaleur beaucoup moins forte; mais ils ont probablement fait usage d'un acide contenant de l'eau de cristallisation, cas dans lequel l'eau a pris part à la décomposition.

On a lieu de supposer que les aiguilles qui, d'après *Schlesinger*, se subliment à  $+227^{\circ}$ , sont de l'acide oxalique anhydre, corps inconnu jusqu'alors.

Lorsqu'on dissout l'acide sublimé dans l'eau chaude, et qu'on laisse refroidir la solution saturée, on obtient un amas de prismes déliés. Si l'on abandonne à l'évaporation spontanée une solution étendue d'acide oxalique, l'acide se dépose sous forme de grands cristaux, qui sont des prismes obliques à quatre pans, tronqués à leur extrémité ou terminés par des sommets dièdres. Quelquefois deux faces du prisme s'élargissent assez pour transformer les cristaux en larges tables. Dans ces cristaux l'acide oxalique se trouve combiné avec 2 atomes d'eau qu'il abandonne en s'effleurissant dans un endroit chaud; il tombe alors en une poussière blanche, et perd 28,56 pour cent de son poids. La poudre qui reste est identique avec l'acide aqueux obtenu par sublimation. L'acide cristallisé, chauffé rapidement jusqu'à  $+98^{\circ}$ , fond d'abord, et entre ensuite à  $155^{\circ}$ , en pleine ébullition; mais en même temps il se décompose en dégageant de l'acide carbonique, de l'oxyde carbonique, de l'eau et de l'acide formique, ce dernier provenant de l'action décomposante qu'exerce l'acide oxalique sur l'eau. D'après *Gay-Lussac*, on peut obtenir ainsi une quantité d'acide formique égale à la moitié de l'acide oxalique employé.

100 parties d'eau à  $+10^{\circ}$  dissolvent, d'après *Turner*, 6,9 par-

ties d'acide oxalique cristallisé, mais elles en prennent 10  $\frac{1}{2}$  parties à + 12° et 11  $\frac{1}{2}$  parties à + 15°. La densité de la solution est alors = 1,045. L'eau bouillante le dissout en toutes proportions, de sorte que la solution peut, par le refroidissement, se prendre en une masse cristalline. L'acide oxalique se dissout aussi dans l'alcool, mais il est moins soluble dans l'éther.

Lorsqu'on essaye de dissoudre l'acide effleuri, à l'aide d'une douce chaleur, dans l'acide sulfurique concentré, ce dernier s'empare de l'atome d'eau de l'acide oxalique; les éléments de celui-ci se séparent, et se dégagent sous forme de volumes égaux de gaz acide carbonique et de gaz oxyde carbonique. La même réaction a lieu quand on verse de l'acide sulfurique concentré sur des oxalates et qu'on chauffe doucement le mélange.

Lorsqu'on introduit l'acide effleuri dans une atmosphère de chlore sec, celui-ci est absorbé, d'après *Doebereiner*, et il se forme une masse blanche et solide, qu'un peu d'eau décompose immédiatement en acide carbonique qui se dégage et en acide chlorhydrique qui reste dissous dans l'eau. Si l'on fait arriver du gaz chlore dans une dissolution d'acide oxalique dans l'eau, ou qu'on fasse digérer la solution avec le suroxyde d'un métal, l'acide se transforme en acide carbonique; 1 atome d'acide oxalique donne 2 atomes d'acide carbonique :

L'acide carbonique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	33,369	2
Oxygène.....	66,631	3

Poids atomique = 450,24; formule =  $C^2O^3$  ou  $\ddot{C}$ . Sa capacité de saturation est égale à l'oxygène qu'il contient, c'est-à-dire = 22,21. L'acide aqueux, =  $H\ddot{C}$ , renferme 19,988 pour cent d'eau; l'acide cristallisé,  $H\ddot{C} + 2H$ , contient 42,84 pour cent d'eau, dont il perd  $\frac{2}{3}$  ou 28,56 par l'efflorescence. L'acide oxalique a beaucoup de tendance à former des sels acides avec les bases, principalement avec les alcalis; dans les oxalates alcalins, 1 atome de base se trouve combiné avec 2 ou 4 atomes d'acide.

L'acide oxalique est un acide très-fort, que peu d'acides surpassent sous ce rapport. D'après la manière ordinaire de se comporter des acides à radicaux simples, les propriétés électro-négatives de l'acide augmentent ordinairement en raison de la proportion d'oxygène qui s'y trouve, de sorte que le degré d'oxygéna-

tion le plus élevé constitue aussi l'acide le plus fort. Or l'acide oxalique et l'acide carbonique font une exception fort remarquable à cette règle, car l'acide carbonique, quoiqu'il occupe ici le degré le plus élevé d'oxygénation, est un acide faible, tandis que l'acide oxalique, qui occupe le degré d'oxygénation immédiatement inférieur, appartient au nombre des acides forts. La cause de cette anomalie nous est inconnue; si nous parvenions à la découvrir, nous résoudrions un problème important de la chimie théorique. Elle ne peut pas tenir à ce que l'acide oxalique contient 2 atomes de carbone, car si ce fait, qui se présente dans les bicarbonates alcalins, était décisif, ces derniers sels ne seraient pas décomposés par l'acide oxalique. Il paraît donc évident que le carbone contenu dans l'acide oxalique est un radical plus électronégatif que le carbone de l'acide carbonique, et que la raison de cette différence doit être cherchée dans ce que le carbone affecte dans ces deux acides des états allotropiques différents; mais on ignore quel est cet état du carbone dans l'acide oxalique, et s'il correspond à l'un de ceux que j'ai décrits à l'article carbone.

L'acide oxalique, avalé sous forme de solution concentrée, agit comme un poison et donne la mort. A l'état de dissolution étendue ou de bioxalate potassique, il n'offre aucun inconvénient et sert même de médicament.

En chimie, on l'emploie comme réactif, surtout pour précipiter la chaux, avec laquelle cet acide tend puissamment à se combiner.

Nous connaissons deux acides copulés de l'acide oxalique, que je vais décrire.

*Aci-chloride oxalique, acide chloroxalique* (acide chloracétique, *Dumas*). Ce composé a été découvert en 1830 par *Dumas*, qui le regarda alors comme une combinaison d'acide oxalique et d'acide chlorhydrique. Mais en 1839, le même chimiste trouva, en soumettant cet acide à un nouvel examen, que, loin de renfermer de l'hydrogène, il était composé de carbone, de chlore et d'oxygène. Il l'avait obtenu en faisant agir le chlore gazeux sur l'acide acétique concentré, et il reconnut que le carbone et l'oxygène y étaient contenus dans le même rapport que dans l'acide acétique, et que ce dernier avait pris un nombre d'atomes de chlore égal au nombre d'atomes d'hydrogène abandonnés; il en conclut que le chlore jouait dans ce cas le rôle de l'hydrogène, et considéra l'acide ainsi obtenu comme un acide acétique, dont le radical serait

composé de carbone et de chlore; c'est pourquoi il lui donna le nom d'acide chloracétique.

Nous avons vu précédemment qu'il arrive assez souvent que l'acide d'un radical se combine avec le chlorure du même radical dont la composition est proportionnelle à celle de l'acide; il est donc plus en harmonie avec les faits connus, de considérer ce corps comme étant composé d'après le même principe. Cependant il diffère de ceux que nous avons décrits jusqu'à présent, en ce qu'il n'est pas décomposé par l'eau, et que l'acide oxalique y conserve la propriété de contracter des combinaisons avec les bases, sans perdre le chlorure carboné. C'est donc un acide oxalique copulé, dans lequel le chlorure carboné est la copule. En le considérant comme un acide oxalique copulé, nous lui conserverons le nom que *Dumas* lui donna d'abord, celui d'*acide chloroxalique*.

D'après *Dumas*, on prépare l'acide chloroxalique de la manière suivante: On réunit un certain nombre de flacons à l'émeri, 15 ou 20, par exemple, ayant chacun la capacité d'environ 200 pouces cubes; on les remplit de gaz chlore sec; on verse dans chacun d'eux 0,9 de gramme d'acide acétique au plus haut degré de concentration; on les bouche hermétiquement, et on les expose pendant un jour entier à la lumière directe du soleil. Il arrive quelquefois qu'un des flacons fait explosion, mais cet accident n'a jamais lieu au premier moment. Les flacons doivent donc être placés de manière que si l'un d'eux éclatait, les fragments ne pourraient blesser personne ni endommager les autres flacons. Sous l'action de la lumière solaire les flacons se remplissent de fumée, et le lendemain on trouve leurs parois intérieures tapissées de cristaux semblables à la glace qui recouvre en hiver nos vitres. Au fond des flacons se trouve un liquide épais. Lorsqu'on débouche le flacon, on sent que le gaz est chassé au dehors avec violence, preuve qu'il s'en est formé une quantité plus grande que celle qui correspond au volume du chlore employé. Ce gaz est un mélange de gaz acide chlorhydrique, de gaz acide carbonique, et, à en juger d'après l'odeur, d'acide chlorure carboné. Pour éliminer ce gaz, on met les flacons à l'air libre, et au moyen d'un soufflet on y fait arriver de l'air, qui passe d'abord à travers un tube chargé de chlorure calcique. On continue ainsi jusqu'à ce que l'air qui sort des flacons n'ait plus d'odeur d'acide chlorhydrique. Si l'on soufflait dans le flacon de l'air qui n'eût pas été séché, il s'y dépo-

serait beaucoup d'acide chlorhydrique, condensé par l'humidité atmosphérique. On verse ensuite dans un des flacons 40 grammes d'eau pure ; la liqueur assemblée au fond se trouve ainsi étendue, et les cristaux qui recouvrent les parois se dissolvent. La solution est versée d'un flacon dans l'autre, de sorte qu'elle acquiert le plus haut degré de concentration possible. Les flacons privés de leur contenu sont rincés avec une nouvelle portion d'eau que l'on concentre ensuite séparément.

La liqueur ainsi obtenue renferme de l'acide chloroxalique, de l'acide oxalique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique non décomposé. On l'évapore dans le vide, au-dessus de deux capsules, contenant l'une de l'acide sulfurique, destiné à absorber l'eau, et l'autre de l'hydrate potassique, qui condense les vapeurs d'acide acétique et d'acide chlorhydrique. Pendant l'évaporation, la liqueur laisse déposer deux espèces de cristaux, savoir : de l'acide oxalique, puis de l'acide chlorhydrique, que l'on peut séparer après l'évaporation de la liqueur.

S'il arrive que la liqueur se refuse de cristalliser, on y dissout une portion un peu considérable d'acide phosphorique anhydre, et on dissout la solution sur un bain d'huile à une température de  $+ 150^{\circ}$ . L'acide phosphorique s'empare alors de l'eau de l'acide oxalique, et celui-ci se décompose avec effervescence, en acide carbonique et en oxyde carbonique, qui se dégagent sous forme de gaz ; ensuite distille l'acide acétique qui s'opposait à la cristallisation, et dès qu'il ne passe plus d'acide acétique, on change de récipient, et on élève la température du bain d'huile jusqu'à  $+ 200^{\circ}$  ou un peu au-dessus ; à cette température l'acide chloroxalique passe avec un peu d'eau, abandonnée par l'acide phosphorique. Si l'on concentre alors ce dernier produit dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, l'acide chloroxalique cristallise jusqu'à la dernière goutte ; s'il reste un peu de liqueur autour des cristaux, on les place sur du papier jôseph, et on les laisse encore pendant quelque temps dans le vide.

L'acide chloroxalique affecte la forme de cristaux rhomboédriques, qui fondent à  $+ 46^{\circ}$ . La densité de l'acide fondu, comparée à celle de l'eau à  $+ 15^{\circ}$ , est de 1, 617. Il entre en ébullition entre  $+ 195^{\circ}$  et  $+ 200^{\circ}$ , et distille ensuite sans être altéré. A l'état solide, il n'a que peu ou point d'odeur ; mais lorsqu'il est fondu, et surtout quand il bout, il répand une odeur forte et suffocante. A

l'état de solution concentrée, il a une saveur âcre et brûlante, et produit sur la langue une tache blanche; quand la solution est étendue, sa saveur est fortement acide. L'acide concentré placé sur la peau y détermine des ampoules et des ulcères. L'acide cristallisé attire l'humidité de l'air, et tombe en déliquescence; il se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les cristaux sont de l'acide chloroxalique aqueux, composé de :

	Centièmes.	Atomes.		Centièmes.	Atomes.
Carbone...	14,724	.. 4	Acide oxalique....	22,058	.. 1
Hydrogène.	0,615	.. 2	Chloride carbonéux.	73,429	.. 1
Chlore....	65,067	.. 6	Eau.....	5,513	.. 1
Oxygène...	19,594	.. 4			

Poids atomique = 2040,91; formule =  $\text{HC}\ddot{\text{O}}+\text{CCl}^{\text{s}}$ . L'acide chloroxalique anhydre n'a pas encore été obtenu. Il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.		Centièmes.	Atomes.
Carbone..	15,581	.. 4	Acide oxalique.....	23,348	.. 1
Chlore. . .	68,862	.. 6	Chloride carbonéux.	76,652	.. 1
Oxygène..	15,557	.. 3			

Poids atomique = 1928,43; formule =  $\ddot{\text{C}}+\text{CCl}^{\text{s}}$ . *Dumas* essaya de déterminer la densité de cet acide à l'état gazeux, et la trouva = 5,3. Mais il reconnut que le gaz avait été décomposé jusqu'à un certain point, et contenait de l'acide chlorhydrique libre. En tout cas, si l'acide oxalique sous forme gazeuse est composé de 2 volumes de carbone et de 3 volumes d'oxygène, le tout condensé en 2 volumes, et si un volume d'acide oxalique, 1 volume de chlorure carbonéux et 1 volume de gaz aqueux se sont condensés de 3 à 2 volumes, la densité de l'acide gazéiforme est = 5,63.

La production de l'acide chloroxalique au moyen de l'acide acétique aqueux et du chlore gazeux est facile à expliquer. Ce dernier acide est composé de 4 atomes de carbone, 6 atomes d'hydrogène, 3 atomes d'oxygène et 1 atome d'eau. 2 atomes de carbone forment avec 3 atomes d'oxygène et 1 atome d'eau l'acide oxalique aqueux. Restent alors  $\text{C}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}}$  auxquels s'unit le chlore, de manière à former avec l'hydrogène de l'acide chlorhydrique, qui se dégage sous forme de gaz, et avec le carbone du chlorure carbonéux, qui reste combiné avec l'acide oxalique aqueux. Mais comme l'acide chloroxalique est lui-même décomposé par un excès de chlore, il se trouve mêlé avec les produits de cette décomposition, savoir : avec de l'acide

oxalique et de l'aci-chloride carboneux, ainsi qu'avec de l'acide carbonique.

D'après les expériences de *Melsens*, l'acide chloroxalique est ramené à l'état d'acide acétique, lorsqu'on verse une solution aqueuse de l'acide ou du sel potassique sur une quantité suffisante d'un mélange ou amalgame obtenu, en faisant fondre 1 partie de potassium dans 150 parties de mercure. La nature de cet amalgame est telle que le potassium se convertit, aux dépens de l'eau, en potasse qui se dissout, et en gaz oxygène qui se dégage. *Melsens* assure avoir constaté que cet amalgame donne, traité par l'acide chloroxalique ou par une solution aqueuse de chloroxalate potassique, de l'acétate et du chlorure potassiques, et que la liqueur, qui s'échauffe spontanément, devient alcaline, en dégageant du gaz hydrogène. Après la saturation de l'alcali libre par l'acide carbonique et la dessiccation du sel, l'alcool anhydre en extrait de l'acétate potassique, et l'alcool de 0,85 densité du chlore potassique, tandis que le carbonate potassique reste. Cette expérience fait voir que 3 atomes de potassium se combinent avec le chlore de l'acide pour donner du chlorure potassique, et que 3 autres atomes de potassium s'oxydent aux dépens de l'eau, et mettent en liberté 6 atomes d'oxygène qui viennent occuper la place du chlore. Tandis que dans la transformation de l'acide acétique en acide chloroxalique, c'est l'affinité du chlore pour l'hydrogène qui détermine l'échange de l'hydrogène contre le chlore, c'est la tendance de combinaison du potassium pour le chlore qui, quand l'acide chloroxalique est ramené à l'état d'acide acétique, détermine l'élimination du chlore et l'oxydation simultanée d'une autre partie de potassium, oxydation qui fournit aussi l'hydrogène nécessaire pour remplacer le chlore. Le zinc et le fer, dissous dans l'acide chloroxalique, n'ont pas assez de force de combinaison pour enlever le chlore; ils dégagent donc du gaz hydrogène, jusqu'à ce que l'acide soit saturé par l'oxyde nouvellement formé, et alors toute réaction cesse.

L'acide chloroxalique est un acide très-fort qui donne naissance à des sels particuliers. Sa capacité de saturation est  $\frac{1}{3}$  de sa proportion d'oxygène = 5,186, ou bien égale à l'acide oxalique qu'il renferme. Sursaturé de potasse caustique et chauffé, il se décompose, en produisant du carbonate potassique et une combinaison du radical de l'acide formique (formyle) avec le chlore,



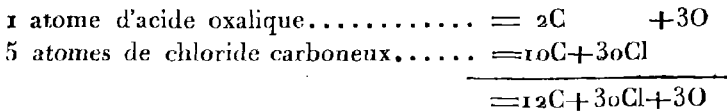
ainsi que je le dirai en décrivant les propriétés générales des chloroxalates, à l'histoire des sels.

L'aci-quinquechloride oxalique est une combinaison de 1 atome d'acide oxalique anhydre avec 5 atomes de chlorure carboné, découverte par *Regnault*. On l'obtient en exposant l'aci-bichlorure acétique, qui sera décrit à l'article acide acétique, dans une atmosphère de gaz chlore sec, à l'action immédiate de la lumière solaire. Le chlore se décolore peu à peu, et se transforme en acide chlorhydrique, que l'on chasse du vase en y faisant arriver une nouvelle portion de gaz chlore sec. On répète cette opération jusqu'à ce que la combinaison ait achevé de se former. L'aci-bichlorure acétique est un corps liquide qui, en subissant cette transformation, ne tarde pas à offrir des parties cristallines, dont le volume augmente peu à peu, jusqu'à ce qu'il se trouve entièrement converti en un corps cristallisé.

On dissout ce corps jusqu'à saturation dans l'alcool bouillant, et on laisse refroidir la liqueur; on voit alors se déposer des gouttes oléagineuses, qui prennent bientôt une forme solide, et finissent par se transformer en cristaux lamelleux, semblables aux cristaux de chlorure carboné. Ils répandent une odeur rappelant à la fois celle du chlorure carboné et celle du chloral, corps dont je parlerai à l'article de l'acide formique. L'aci-quinquechlorure oxalique entre en fusion à + 69°, et se maintient longtemps à l'état liquide, avant de se solidifier. Il supporte, sans être altéré, une chaleur de + 280°, ne se dissout que difficilement dans l'alcool froid, et point du tout dans l'eau. Il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.		Centièmes.	Atomes.
Carbone..	11,496	12	Acide oxalique....	5,202	1
Chlore..	84,678	30	Chlorure carboné.	94,798	5
Oxygène..	3,826	3			

Le schème suivant fait voir de quelle manière les parties constituantes s'y trouvent associées :



Son poids atomique est = 8841,22 ; et sa formule =  $\ddot{C} + 5\ddot{C}Cl^3$ .

L'eau ou la solution de la potasse dans l'eau ne le décomposent pas ; mais lorsqu'on le fait bouillir avec une solution de potasse

dans l'alcool, il est décomposé. Les produits de cette décomposition n'ont pas été examinés.

Relativement à la composition des aci-chlorides oxaliques, les opinions des chimistes sont partagées. J'ai déjà dit que *Dumas* considère l'acide chloroxalique comme de l'acide acétique dans le radical duquel l'hydrogène a été remplacé par un nombre égal d'atomes de chlore jouant le rôle de l'hydrogène; en d'autres termes, il admet que le radical de cet acide est composé de 4 atomes de carbone, et de 6 atomes de chlore. *Liebig* donne, comme *Dumas*, à cet acide le nom d'acide chloracétique, et le considère comme un degré supérieur d'oxydation du chloral, corps déjà cité, et qui produit avec 2 atomes d'oxygène 1 atome d'acide chloroxalique aqueux. Le chloral ne contient point d'eau, mais il renferme l'hydrogène nécessaire pour former avec un des deux atomes d'oxygène l'eau basique. Mais cette manière de voir exprime simplement que le chloral + 2 atomes d'oxygène contient les mêmes éléments et le même nombre d'atomes que l'acide chloroxalique aqueux, et elle ne signifie plus rien dans les cas où l'acide chloroxalique se combine avec une base qui chasse l'eau. *Liebig* a prétendu que la manière de concevoir la composition rationnelle de l'acide chloroxalique, exposée dans cet ouvrage, ne reposait sur aucun fait, et était réfutée par la décomposition qu'éprouve l'acide chloroxalique, quand on le fait bouillir avec un excès d'alcali caustique, attendu qu'il se forme alors, ainsi que je l'ai déjà dit, outre le chlorure et le formiate potassique, du carbonate potassique et du chlorure formique. Mais précisément ce fait peut être considéré comme une preuve à l'appui de notre manière de voir. On a vu que l'acide oxalique cristallisé, soumis à la distillation sèche, est converti par la décomposition de l'eau en acide carbonique et en acide formique, ainsi que je le ferai voir plus amplement à l'article *Acide formique*. Or, ce genre de décomposition est tout à fait analogue à celui que l'acide chloroxalique éprouve, quand on le fait bouillir avec un alcali libre. L'atome d'acide oxalique décompose 1 atome d'eau, et produit avec l'oxygène de cette eau 2 atomes d'acide carbonique, tandis que l'hydrogène de l'eau se combine avec l'atome de chlorure carboné (ou avec le chlorure oxalique). Cette combinaison se trouve ainsi transformée en chlorure formique, qui, quoique insoluble dans la liqueur, est décomposé sous l'influence prolongée

de l'alcali, et converti en formiate et en chlorure potassiques, mais avec tant de lenteur qu'il en reste encore beaucoup après la destruction totale de l'acide chloroxalique. Si à l'avenir on adoptait la manière de voir d'après laquelle les corps halogènes peuvent, comme l'hydrogène et le nitrogène, former par leur union avec le carbone des radicaux composés, l'acide chloroxalique serait un acide dont le radical serait composé de 4 atomes de carbone et de 6 atomes de chlore, et l'aci-quinquechloride oxalique serait composé de 1 atome d'oxygène et d'un radical formé de 4 atomes de carbone et de 10 atomes de chlore. Mais comme d'autres corps simples produisent avec l'oxygène et le chlore des combinaisons qui correspondent à la précédente, et pour lesquelles l'adoption d'un pareil radical composé ne saurait être admis avec fondement, il paraît, du moins pour le présent, plus rationnel d'attribuer au carbone, dans le cas dont nous parlons, le même rôle que dans ces dernières combinaisons. Nous arrivons maintenant à un autre acide copulé, savoir :

*L'acide oxamique et sa copule, l'oxamide.* Dumas découvrit en 1830 que l'oxalate ammonique neutre (sel que l'on obtient en saturant l'acide oxalique aqueux par l'ammoniaque, et qui sera décrit à l'article des sels), chauffé dans une cornue, au bain d'huile, jusqu'à ce qu'il commence à se décomposer, et maintenu ensuite à cette température, fournit, parmi les autres produits de sa décomposition, un sublimé amorphe blanc, qui se dépose sur les parties de la cornue placées en dehors de l'huile et par conséquent moins chaudes. Le sublimé est un corps particulier auquel Dumas donna le nom d'*oxamide*. Plus tard on découvrit que ce corps peut aussi être obtenu à l'aide de l'oxalate éthylique (éther oxalique). En effet, lorsqu'on dissout l'éther oxalique dans l'alcool, et qu'on mêle la solution avec un excès d'ammoniaque caustique, il se précipite une quantité abondante d'oxamide sous forme d'une poudre blanche. Ce précipité était connu longtemps avant la découverte de l'oxamide, mais sans qu'on en reconnût la nature, jusqu'à ce que Liebig fit voir que c'était de l'oxamide. Ce dernier mode de préparation fournit beaucoup plus de matière que le premier procédé, par lequel une assez forte portion d'oxamide est décomposée sous l'influence de la chaleur.

L'oxamide est une poudre blanche, sans odeur et sans saveur, qui n'est ni acide, ni basique, et que l'on peut sublimer de nou-

veau dans des vases d'une grande capacité dans lesquels l'air circule. Mais par cette opération une partie de l'oxamide est décomposée, ce qui explique pourquoi la distillation sèche de l'oxalate ammonique en fournit beaucoup moins que le calcul ne l'indique. Lorsqu'on essaye de la sublimer dans un tube ou dans une cornue très-petite, elle se décompose en majeure partie, en donnant un résidu de carbone. Elle est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout un peu plus; par le refroidissement de la solution elle se dépose sous forme d'une poudre qui offre sous le microscope quelque apparence cristalline. L'alcool et l'éther en dissolvent un peu plus que l'eau bouillante. L'oxamide est par rapport à sa composition d'un haut intérêt. D'après les expériences de *Dumas*, confirmées par d'autres chimistes, l'oxamide contient :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	27,70	2
Hydrogène.....	4,52	4
Azotogène.....	32,06	2
Oxygène.....	36,22	2

Pour nous rendre compte de la production de ce corps au moyen de l'oxalate ammonique, nous allons comparer la composition de l'un, et de l'autre.

1 atome d'oxalate ammonique est composé de.  $2C+8H+2N+4O$   
 1 atome d'oxamide est composé de.....  $2C+4H+2N+2O$

En déduisant 1 atome d'oxamide, il reste  $4H + 2O$

ce qui est égal à 2 atomes d'eau. Si donc on enlève à 1 atome d'oxalate ammonique 2 atomes d'eau, il reste 1 atome d'oxamide. De ces deux atomes d'eau, 1 atome a appartenu à l'oxyde d'ammonium, et, par sa combinaison avec 1 équivalent d'ammoniaque, il a formé 1 atome d'oxyde d'ammonium, ainsi que je le ferai voir à l'histoire de l'ammonium et de l'ammoniaque. L'autre atome d'eau est formé aux dépens de l'hydrogène de l'ammoniaque et de l'oxygène de l'acide oxalique. Mais si l'on retranche de 1 équivalent d'ammoniaque  $\equiv NH^3$ , 1 équivalent ou 2 atomes d'hydrogène, il reste  $NH^2$ , et si on enlève à 1 atome d'acide oxalique  $\equiv \bar{C}$ , 1 atome d'oxygène, il reste  $\bar{C}$ . L'oxamide est donc composée de  $NH^2 + \bar{C}$ , et l'oxalate ammonique serait immédiatement transformé par la distillation sèche en oxamide et en eau, si l'oxamide était plus volatile, et si elle n'était décomposée en majeure partie par

la température à laquelle elle prend naissance. En outre, cette manière de concevoir la composition de l'oxamide est confirmée par la propriété dont jouit ce corps de reprendre l'eau qu'il avait abandonnée, lorsqu'on le fait bouillir avec ce liquide, et de repasser ainsi à l'état d'oxalate ammonique, réaction qui toutefois ne s'opère que lentement. Cette réaction a lieu rapidement, lorsqu'on fait l'expérience dans un espace clos, dans lequel la température de l'eau puisse être élevée jusqu'à  $+ 120^{\circ}$  ou au delà. L'oxamide se dissout alors, et, après le refroidissement, la liqueur contient de l'oxalate ammonique. Si l'on fait bouillir l'oxamide avec de la potasse caustique, il se dégage de l'ammoniaque, et la potasse se combine avec l'acide oxalique. Si on la fait bouillir avec un acide fort, mais étendu, l'acide se combine avec l'oxyde d'ammonium, et la liqueur se charge d'acide oxalique libre.

Pour ce qui concerne la question de savoir de quelle manière les éléments sont associés dans ce corps, *Dumas* a émis l'opinion d'après laquelle l'oxamide est composée des deux corps nommés dans l'exposition précédente, savoir : de 1 atome  $\ddot{C}$  et de 1 atome  $NH^2$ . Il donna à ce dernier corps le nom d'*amide*; et quant au premier, il peut évidemment être un oxyde inférieur de carbone dans l'état allotropique qu'affecte le carbone dans l'acide oxalique. C'est d'après cela que fut composé le nom d'oxamide. Mais cet oxyde de carbone ne doit pas être considéré comme identique avec 2 atomes d'oxyde carbonique. — Cette manière de voir, qui, à l'époque où elle fut publiée, n'était qu'une hypothèse ingénieuse, a été si bien confirmée par les expériences postérieures, qu'on l'a généralement adoptée. A la vérité, on n'a pas réussi jusqu'à présent à obtenir le corps amide à l'état isolé, mais on a trouvé qu'il se combine non-seulement avec les métaux, mais aussi avec différents sels; de plus, on a découvert que plusieurs sels ammoniques éprouvent par la chaleur ou par d'autres circonstances une décomposition analogue, et donnent naissance à une combinaison d'amide avec un degré inférieur d'oxydation du radical de l'acide. Nous considérons donc la composition rationnelle de l'oxamide de la manière suivante :

	Centièmes.	Équivalents.
Oxyde oxalique = $\ddot{C}$ .	63,43	..... 1
Amide = $NH^2$ .....	36,57	..... 1
Son poids atomique est 552,24; et sa formule, = $NH^2\ddot{C}$ . L'oxa-		

mide peut se combiner à l'état naissant avec 1 atome d'acide oxalique aqueux, et former ainsi un acide oxalique copulé, découvert par *Balard*, et appelé par lui *acide oxamique*. Une dénomination plus scientifique serait celle *oxamidoxalique*; mais *Balard* se fait une autre idée de la composition de cet acide. Toutefois, le nom vulgaire qu'il lui a donné offre l'avantage d'être court.

Cet acide est obtenu quand on chauffe du bioxalate ammonique jusqu'à la température à laquelle de l'oxamide est produit. Le bioxalate ammonique est composé de 1 atome d'oxalate ammonique et de 1 atome d'acide oxalique aqueux. Au moment où l'oxalate ammonique se transforme en oxamide, celle-ci entre en combinaison avec l'acide oxalique aqueux, et forme avec lui de l'acide oxamique aqueux. Pour le préparer, *Balard* a fait connaître le procédé suivant :

On chauffe du bioxalate ammonique au bain d'huile, jusqu'à ce qu'il ait atteint une température de  $+220^{\circ}$  à  $+230^{\circ}$ , en ayant soin de l'agiter jusqu'à ce que la masse soit fondue, après quoi il n'est plus nécessaire de le remuer. On le maintient alors à cette température, jusqu'à ce qu'il commence à devenir jaune. Lorsque l'opération se fait dans une cornue, on trouve que des produits dus à une décomposition plus avancée se dégagent, savoir : du gaz acide carbonique et du gaz oxyde carbonique. Ce dernier est cependant inférieur en volume à celui du gaz acide carbonique. Dans le récipient se condense de l'eau, contenant de l'acide formique, et à la voûte de la cornue s'attache un peu d'oxamide sublimée. Si l'on élève trop la température, l'acide oxamique non volatil se décompose aussi, en dégageant du carbonate d'oxyde ammonique et du cyanure ammonique, et en donnant pour résidu un corps rouge ou jaune roussâtre qui a une saveur amère.

Le résidu blanc-jaunâtre est dissous dans une quantité suffisante d'eau froide; tout le corps jaune qui a pu se former reste sans se dissoudre. On filtre la liqueur et on l'évapore dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique; l'acide oxamique se dépose alors sous forme de poudre. On ne pousse pas l'évaporation jusqu'à siccité, parce que l'eau-mère peut contenir de l'acide oxalique. On enlève l'acide oxamique, et on le place sur du papier joseph. On sature ensuite l'eau-mère avec de l'ammoniaque; on verse dans la solution du chlorure barytique, qui précipite à la fois de l'oxalate et de l'oxamate barytiques; on recueille ce précipité sur un filtre; on

le lave à l'eau froide, et on le traite par l'eau bouillante, qui dissout l'oxamate barytique, sans toucher à l'oxalate. Si la solution est jaune, on y ajoute pendant qu'elle bout du charbon animal, qui la décolore. Le sel barytique incolore se dépose alors pendant le refroidissement de la liqueur, et peut être décomposé par une quantité exactement proportionnée d'acide sulfurique. On peut aussi saturer l'acide impur par l'ammoniaque, décolorer la liqueur par le charbon animal, et y ajouter un peu d'acide sulfurique étendu, qui précipite l'acide oxamique sous forme de poudre.

L'acide oxamique est une poudre blanche, d'une saveur acide. Il n'est point volatil, mais se transforme au-dessus de  $+230^{\circ}$  en ce corps jaune cité plus haut, qui est détruit à son tour par une chaleur plus forte, et dont la nature est encore inconnue. L'acide se dissout difficilement dans l'eau froide, et ne supporte pas l'action de l'eau bouillante, car, par l'ébullition, l'oxamide contenue dans l'acide est ramenée à l'état d'oxalate ammonique, de sorte qu'en évaporant ensuite la liqueur bouillie, on obtient du bioxalate ammonique. ~~Pour cette raison, l'acide oxamique~~ ne peut être évaporée à l'aide de la chaleur. Cet acide est soluble dans l'alcool anhydre. Par l'évaporation de ce liquide, on obtient une poudre contenant des grains plus gros que l'acide qui se dépose de l'eau. Sous l'influence d'un excès d'alcali ou d'un acide, l'oxamide qu'il renferme subit la même altération que lorsqu'on la traite à l'état isolé par ces corps.

L'acide en poudre est aqueux, et contient 1 atome d'eau.

L'acide uni aux bases est composé, d'après les expériences de *Balard*, de :

	Centièmes.	Atomes.		Centièmes.	Atomes.
Carbone. . . .	29,97	4	Acide oxalique.	44,01	1
Hydrogène. . .	2,49	4	Oxamide. . . . .	55,99	1
Nitrogène. . .	17,66	2			
Oxygène. . . .	49,88	5			

Cela donne 1 atome d'oxamide. . . . . =  $2C + 4H + 2N + 2O$

1 atome d'acide oxalique. =  $2C$  +  $3O$

1 atome d'acide oxamique. =  $4C + 4H + 2N + 5O$

Son poids atomique est =  $1002,48 = NH^{\cdot\ddot{C}} + \ddot{C}$ . Le poids atomique de l'acide aqueux est =  $1114,94$ . Il contient 10,01 pour cent d'eau, qui peut être échangée contre des bases. La capacité

de saturation de l'acide est égale à  $\frac{1}{5}$  de la quantité totale d'oxygène qu'il contient, ou = 9,976, c'est-à-dire qu'elle correspond à celle de l'acide oxalique qu'il renferme.

### 3. *Gaz oxyde carbonique.*

Le gaz oxyde carbonique (gaz oxyde de carbone) a été découvert par *Priestley*, qui l'obtint en chauffant de l'oxyde zincique, dans une cornue, avec du charbon en poudre, espérant trouver ainsi une preuve en faveur de l'existence du phlogistique. Mais *Woodhouse* reconnut bientôt après sa véritable composition, en constatant que, quand on fait passer du gaz acide carbonique dans un tube de fer rouge, sur du charbon, une partie de celui-ci s'oxyde à ses dépens, et forme un gaz combustible particulier, qui résulte d'une combinaison de carbone avec moins d'oxygène qu'il n'y en a dans l'acide carbonique. Le gaz oxyde carbonique occupe un volume exactement double de celui de l'acide d'où il a été tiré.

~~On survenant on fait chauffer des oxydes métalliques avec plus de charbon qu'il n'en faut pour les réduire. Mais le~~ procédé qui en donne le plus, et qui en fournit le plus facilement, consiste à mêler 9 parties de craie ou de marbre en poudre avec une partie de charbon de bois bien brûlé et pulvérisé, et à faire rougir le tout dans un appareil semblable à celui que j'ai décrit précédemment pour dégager le gaz oxygène du suroxyde manganique. Ici l'acide carbonique est converti en gaz oxyde carbonique par le charbon, et de la chaux caustique se trouve mise à nu. On prépare encore ce gaz très-facilement au moyen d'un procédé qui est basé sur le mode de décomposition déjà indiqué de l'acide oxalique par l'acide sulfurique concentré. Après avoir mêlé, dans une petite cornue, de l'acide oxalique ou du sel d'oseille avec de l'acide sulfurique concentré, le mieux avec de l'acide sulfurique fumant, on fait chauffer le mélange tant qu'il se dégage encore du gaz, et avant de recueillir le gaz qui se développe en grande abondance, on le fait passer à travers un tube rempli de chaux éteinte et en poudre, ou bien à travers une dissolution d'hydrate potassique. De cette manière on le débarrasse du gaz acide carbonique dont il contient, en général, des quantités plus ou moins grandes, n'importe de quelle manière on se le soit procuré. Au lieu de purifier le gaz par l'un ou l'autre des moyens précités, on peut l'agiter



avec de l'eau de chaux, jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de volume.

Le gaz oxyde de carbone n'a ni couleur, ni odeur, ni saveur. Il est un peu plus léger que l'air atmosphérique; sa densité s'élève à 0,96779 d'après *Wrede*. Il est inflammable, et brûle dans l'air atmosphérique avec une belle flamme d'un bleu clair, qui a plus d'éclat que celle de l'alcool. Mêlé avec du gaz oxygène et enflammé, il brûle lentement, et exige exactement la moitié de son volume de ce gaz pour brûler en totalité. 100 mesures de gaz oxyde carbonique et 50 de gaz oxygène donnent 100 de gaz acide carbonique; d'où il suit que ces gaz sont condensés d'un tiers de leur volume primitif. On voit aussi par là qu'il faut que le volume du gaz oxygène soit exactement doublé pour que du gaz oxyde carbonique résulte de sa combinaison avec le carbone. Si on mêle ce gaz avec une moindre quantité d'oxygène, et qu'on mette le feu au mélange, par le moyen de l'étincelle électrique, il brûle en partie; mais tout le gaz oxygène ne se trouve pas consumé, et le mélange peut être encore enflammé une ou deux fois de suite par de nouvelles étincelles électriques plus fortes. Si on le mêle avec de l'air atmosphérique, dans un vase allongé, par exemple, dans un eudiomètre à hydrogène, et qu'on l'enflamme par l'étincelle électrique, il brûle faiblement, de manière qu'on voit une flamme bleue descendre lentement dans le vase. L'éponge de platine détermine aussi cette combinaison à la température ordinaire de l'atmosphère. La combustion du gaz oxyde carbonique dans l'oxygène n'est point accompagnée de formation d'eau, de sorte que ce gaz ne contient pas d'hydrogène. Si on le mêle avec du gaz hydrogène, et qu'on fasse passer le mélange à travers un tube de verre rougi au blanc, ce tube noircit, à cause du charbon qui s'y dépose. Mêlé avec du gaz sulfide hydrique, et dirigé à travers un tube rouge, il dépose un peu de soufre. Il est presque insoluble dans l'eau, qui n'en absorbe que  $6\frac{1}{2}$  pour cent de son volume.

Les animaux périssent sur-le-champ dans le gaz oxyde carbonique, et les hommes qui ont essayé de le respirer sont tombés de suite sans connaissance. Ce gaz se forme toutes les fois que du charbon brûle sans recevoir la quantité d'oxygène nécessaire pour le faire passer à l'état d'acide carbonique. La petite flamme bleue que l'on aperçoit quelquefois au-dessus du charbon allumé dans nos fourneaux provient de ce gaz, qu'un courant d'air quelconque

chasse de l'intérieur du brasier, et porte à la surface, où il brûle.

Ce gaz ne contracte pas de combinaison avec les alcalis, les terres, ni les oxydes métalliques. Il n'éprouve non plus aucune altération quand on l'agite avec des acides, même les plus concentrés.

Le gaz oxyde carbonique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	42,896	1
Oxygène.....	57,104	1

Poids atomique = 175,12; formule = CO ou C. A l'état de gaz il est composé de 1 volume de carbone gazeiforme et de 1 volume de gaz oxygène, qui forment, en se combinant, 2 volumes de gaz oxyde carbonique, sans qu'il y ait aucune condensation.

J'ai déjà dit, en développant la théorie de la combustion des corps dans l'air atmosphérique, que le gaz oxyde de carbone produit dans les hauts fourneaux est employé comme combustible dans différentes circonstances.

*Acides du carbone contenant plusieurs atomes de carbone.*

Le carbone forme, comme le soufre, des acides dans lesquels le radical entre pour 3 et 4 atomes, et plus encore. Ces acides ne sont pas produits directement au moyen du carbone et de l'oxygène, mais seulement par des voies indirectes, c'est-à-dire par la décomposition d'un autre corps. Ceux qu'on connaît jusqu'à ce jour sont au nombre de quatre, savoir : l'acide mésoxalique, l'acide mellitique, l'acide rhodique et l'acide croconique. Il est probable qu'on en découvrira encore plusieurs autres.

1. *Acide mésoxalique.*

Cet acide a été découvert par *Woehler* et *Liebig*. Il fait partie du grand nombre des combinaisons nouvelles que ces chimistes distingués ont découvertes pendant leur travail classique sur les produits de décomposition fournis par l'acide lithénique (acide urique) sous l'influence de l'acide nitrique. — L'un des corps obtenus dans ce cas a été appelé par eux *alloxane*; sa préparation et ses propriétés seront décrites à la chimie animale, à l'article *Décomposition des matières animales par l'acide nitrique*. L'alloxane fournit, en subissant une série de métamorphoses, la

matière propre à la préparation de l'acide mésoxalique. En effet, lorsqu'on ajoute un léger excès d'une base forte à une solution froide d'alloxane, cette dernière se transforme en un acide particulier, l'acide alloxanique, qui s'unit à la base. L'alloxanate ainsi obtenu est converti par l'ébullition en un mésoxalate, tandis que les autres parties constituantes de l'acide alloxanique produisent de l'oxyde urico-ammonique (urée). Si ce traitement de l'alloxane par les bases a lieu immédiatement à la température de l'ébullition, on ne remarque pas cette transition, mais on obtient de l'oxyde urico-ammonique et du mésoxalate.

*Liebig et Woehler* ont indiqué, pour obtenir l'acide mésoxalique, le procédé suivant : On dissout l'alloxane dans l'eau, on verse cette solution goutte à goutte dans une solution d'acétate plombique qui doit être maintenue bouillante. L'oxyde plombique décompose alors l'alloxane malgré la présence de l'acide acétique, et il se précipite du sous-mésoxalate plombique, sous forme d'une poudre blanche, fine, pesante, cristalline, tandis que l'oxyde urico-ammonique reste dissous dans la liqueur avec le sel plombique en excès et l'acide acétique mis en liberté. On lave bien le précipité, on le délave dans l'eau, et on le décompose par le gaz sulfide hydrique. L'acide mésoxalique, qui devient ainsi libre, se dissout dans l'eau, d'où l'on peut le retirer par l'évaporation.

Un autre moyen de préparer cet acide consiste à dissoudre l'alloxane dans l'eau, et à ajouter de l'eau de baryte à la solution : il se forme alors un précipité qui se redissout d'abord, mais qui devient permanent lorsqu'on ajoute plus d'eau de baryte, et se convertit peu à peu en paillettes cristallines blanches et brillantes. Ces paillettes sont l'alloxanate barytique. On décante la liqueur contenant l'excès de baryte, on lave le précipité avec un peu d'eau, et on le fait bouillir avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne dissolve plus rien. La solution contient du mésoxalate barytique et de l'oxyde urico-ammonique. Après l'évaporation, le sel barytique se dépose sous la forme d'une masse jaunâtre feuilletée, que l'on sépare de l'eau-mère par la décantation, et qu'on débarrasse par des lavages à l'alcool de l'oxyde urico-ammonique qu'il retient. On dissout ensuite ces cristaux dans l'eau, et on les décompose à l'état dissous par la quantité d'acide sulfurique exactement nécessaire; puis on sépare la liqueur, en la filtrant, du sulfate barytique, et on l'évapore à une douce chaleur, pour faire cristalliser

l'acide. Celui-ci doit, dans l'un et l'autre cas, subir plusieurs cristallisations, pour être parfaitement pur.

Les recherches de *Woehler* et de *Liebig* eurent plutôt pour objet de déterminer la composition de cet acide que de reconnaître et de décrire ses propriétés. Ces chimistes nous apprennent qu'il cristallise, que sa saveur est fortement acide, qu'il se dissout facilement dans l'eau, qu'il ne précipite les sels barytiques, calciques ou argentiques, que lorsqu'on ajoute à la liqueur de l'ammoniaque, ou en général un alcali, par lequel des sous-mésoxalates sont précipités. D'un autre côté, l'acide mésoxalique précipite à froid l'acétate plombique neutre, en donnant du mésoxalate plombique également neutre. Lorsque la précipitation a lieu à la température de l'ébullition, le précipité est basique, et contient la quantité double d'oxyde plombique. Le sous-sel argentique précipité, au moyen de l'ammoniaque caustique, d'un mélange de nitrate argentique et d'acide mésoxalique dissous, offre une propriété caractéristique, propre à reconnaître l'acide mésoxalique : quand on chauffe doucement la liqueur, le sel précipité produit une violente effervescence, due au gaz acide carbonique qui se dégage, et donne en même temps un résidu d'argent métallique. — Traités par l'acide nitrique, les mésoxalates se transforment en oxalates.

L'acide mésoxalique est composé de :

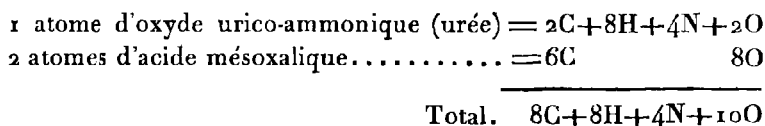
	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	36,037	3
Oxygène.....	63,963	4

Son poids atomique est = 625,36; formule =  $C^3O^4$ . Sa capacité de saturation est de 15,991 ou  $\frac{1}{4}$  de l'oxygène qu'il contient. Dans ses sels basiques, il sature une quantité de base double, laquelle contient moitié autant d'oxygène que l'acide. Cette composition des sels basiques permet de se rendre compte de la transformation du sous-sel argentique en acide carbonique et en argent métallique. En effet, l'acide uni à l'oxyde argentique contient juste la quantité d'oxygène nécessaire pour convertir en acide carbonique l'atome d'acide mésoxalique combiné avec lui.

L'acide cristallisé est aqueux; mais on n'a pas constaté par des expériences s'il contient plus de 1 atome d'eau.

Le nom d'acide mésoxalique est tiré de μέσος, milieu, parce que le carbone s'y trouve à un degré d'oxydation intermédiaire entre l'acide oxalique et l'oxyde carbonique. Sa formation au moyen

de l'acide alloxanique s'explique de la manière suivante : 2 atomes d'acide alloxanique aqueux renferment  $8C + 8H + 4N + 10O$  et donnent naissance à



### 2. *Acide mellitique.*

Cet acide se rencontre dans le règne minéral uni à l'alumine, avec laquelle il forme un minéral cristallisé en octaèdres à base carrée, appelé *mellite*, à cause de sa couleur jaune de miel. Jusqu'à présent ce minéral n'a été trouvé qu'en un seul endroit, savoir, dans une couche de lignite près d'Artern en Thuringe, et dans cette localité même il n'existe qu'en très-petite quantité. L'acide qu'il contient a été découvert par *Klaproth*, qui le premier a analysé ce minéral. Plus tard, *Woehler* examina le nouvel acide; tout ce que nous allons en rapporter est tiré du travail de ce chimiste, qui lui donna le nom d'*acide mellitique* (de μέλι, miel, et λίθος pierre).

Pour obtenir l'acide mellitique, on fait bouillir la mellite, réduite en poudre fine, avec du carbonate ammonique. Il se dégage du gaz acide carbonique et l'alumine se dépose. Mais comme le mellitate ammonique qui s'est formé devient acide par l'ébullition, de sorte qu'il dissout un peu d'alumine, on ajoute de l'ammoniaque caustique à la liqueur; l'alumine qui se précipite alors est recueillie sur un filtre et lavée. La liqueur qui a passé à travers le filtre est concentrée, puis abandonnée à la cristallisation. Les cristaux qu'on obtient consistent en mellitate ammonique neutre, qui est beaucoup moins soluble que le sel acide, si bien que lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque caustique à la solution concentrée du sel acide, elle se prend en un magma cristallin de sel neutre. Le sel ammonique a besoin de subir plusieurs cristallisations pour être parfaitement pur. Les cristaux purs sont dissous dans l'eau, et la solution est précipitée par l'acétate plombique dissous. On obtient ainsi un précipité de mellitate plombique, qui est lavé, délayé dans l'eau, et décomposé par un courant de gaz sulfide hydrique. On filtre la solution d'acide mellitique, pour la séparer du

sulfure plombique, et on l'évapore jusqu'à consistance de sirop. En l'abandonnant alors à l'évaporation spontanée, elle se transforme par la dessiccation en une masse blanche, composée d'aiguilles cristallines, entrelacées, brillantes.

Un autre mode de préparation consiste à verser du nitrate argentinique dans la solution du sel ammoniac, de laver le précipité de mellitate argentinique ainsi obtenu, et de le faire digérer avec de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce qu'il soit entièrement transformé en chlorure argentinique. On filtre alors la solution d'acide mellitique pour la séparer du dépôt de chlorure. L'acide chlorhydrique mis en excès s'échappe pendant l'évaporation de la liqueur.

L'acide mellitique cristallise en prismes déliés, blancs, étroitement réunis. Il a une saveur acide très-forte, ne s'altère point à l'air, et supporte un haut degré de chaleur, même près de  $+300^{\circ}$ , sans se décomposer, après quoi il entre en fusion, s'enflamme, et brûle avec une flamme fuligineuse, en répandant une odeur aromatique, et donnant un résidu abondant de charbon difficile à brûler. Soumis à la distillation sèche, une petite portion de l'acide se sublime, mais la majeure partie est décomposée. Il est très-soluble dans l'eau, et la solution, évaporée à consistance de sirop, ne cristallise qu'après un certain laps de temps. L'alcool froid le dissout aussi avec facilité; par l'évaporation spontanée de la solution, l'acide cristallise. L'acide mellitique n'est décomposé ni par l'acide sulfurique, même à chaud, ni par l'acide nitrique concentré, également chaud; celui-ci n'en dissout pas la moindre portion. *Liebig* et *Woehler* ont déterminé la composition de l'acide mellitique en faisant l'analyse du sel argentinique, séché à  $+180^{\circ}$ . Ils l'ont trouvé composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	50,04	4
Oxygène.....	49,96	3

Son poids atomique est  $=600,48$ ; sa formule  $=C^4O^3$ . Sa capacité de saturation est égale à  $\frac{1}{3}$  de sa proportion d'oxygène ou  $=16,653$ .

L'acide mellitique est pour ainsi dire de l'acide oxalique ayant pris encore 1 atome de radical; car l'acide oxalique est  $=C+3O$ , et l'acide mellitique  $=2C+3O$ .

L'acide cristallisé est de l'acide mellitique aqueux, et supporte

une température de  $+300^{\circ}$  sans abandonner son eau. D'après l'analyse de *Woehler*, il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Acide mellitique. . . . .	84,224	1
Eau. . . . .	15,776	1

Poids atomique = 712,96 ; sa formule =  $\dot{H} + C^{\circ}O^3$ . L'acide retient cette eau, dans ses sels, avec beaucoup de force : ainsi, le mellitate argentique ne la perd qu'à  $+180$ . Par ce fait, *Liebig* fut déterminé, lors du travail sur cet acide, qu'il entreprit en commun avec *Pelouze*, à émettre l'opinion que l'acide mellitique avait un radical binaire, formé de  $C_4H_2$ , et que l'acide cristallisé était anhydre, et se composait de  $C_4H_2 + 4O$ . D'après cette manière de voir, le sel argentique anhydre serait une combinaison d'argent métallique et de 2 atomes du radical de l'acide oxalique, considéré non comme G, mais comme  $\dot{G}$ . Mais les expériences postérieures de *Woehler* ont démontré que cette manière de voir était moins probable.

### 3 et 4. *Acide rhodique et acide croconique.*

Lorsqu'on introduit un mélange intime de carbonate potassique et de charbon dans un vase distillatoire en fer forgé, et qu'on l'expose (ainsi que je le décrirai avec soin dans le second volume, en parlant de la préparation du potassium) à la chaleur la plus violente d'un fourneau à vent, le charbon ne réduit pas seulement l'acide carbonique à l'état d'oxyde de carbone, mais aussi la potasse à l'état de potassium ; tous deux s'échappent du vase distillatoire et sont ordinairement recueillis dans un récipient de cuivre contenant du pétrole exempt d'eau. Le potassium s'y condense, mais l'oxyde carbonique se dégage sous forme de gaz, entraînant ordinairement du potassium, qui le rend fuligineux. Tant que la température est assez élevée pour que le potassium se maintienne à l'état de gaz, il ne réagit pas sur l'oxyde carbonique ; mais dès qu'il s'est condensé, il absorbe une portion de gaz oxyde carbonique, et se transforme en une masse noire et charbonneuse, que l'on peut aussi produire en faisant arriver du gaz oxyde carbonique bien sec sur du potassium chauffé presque au rouge. Si l'on conduit le gaz qui s'échappe du récipient, à travers du pétrole contenu dans deux à trois flacons qui se succèdent, il laisse déposer des portions du même corps noir : celui-ci est alors produit par le potas-

sium qui est tenu en suspension dans le gaz oxyde carbonique et n'a pas encore pu se réunir en une masse. C'est ce corps noir qui sert à la préparation des deux acides que je vais décrire. La nature et la composition de ce corps sont encore inconnues. Il contient du potassium et non de la potasse, car il fournit, lorsqu'on y ajoute de l'eau, du gaz carbure hydrique  $C^2H$ , décrit page 284. Il pourrait donc consister en un mélange de carbure de potassium et d'une combinaison du sous-oxyde de potassium avec l'oxyde carbonique.

*Léopold Gmelin* a le premier fixé l'attention sur ce corps en examinant les produits qui se forment quand il s'oxyde dans l'eau. Il trouva que ce corps développait, au moyen de l'eau, un gaz hydrogène qui brûlait avec une flamme blanche comme celle du gaz oléfiant, et qu'il formait avec l'eau une solution jaune rouge tenant en suspension une poudre rouge cochenille, qu'on pouvait recueillir sur un filtre. La solution, évaporée lentement, devint jaune et déposa d'abord un sel potassique jaune; celui-ci contenait un acide particulier, inconnu auparavant, composé de carbone et d'oxygène, et auquel il donna le nom d'*acide croconique* (de  $\kappa\rho\acute{o}\kappa\omicron\varsigma$ , safran), à cause de la propriété qu'il avait de former des sels jaune safran; ensuite il cristallisa de l'oxalate potassique incolore, et l'eau-mère retint du carbonate potassique.

Il trouva que la poudre rouge était également un sel potassique d'un acide inconnu, qu'on pouvait faire passer sur d'autres bases par double décomposition, et il présuma que cet acide pouvait être composé de carbone et d'oxygène, comme le précédent, mais dans d'autres proportions. Cette idée de *Gmelin* fut confirmée plus tard par *Heller*, qui fit voir que le corps noir, débarrassé de toute matière étrangère et exposé à l'influence de l'air humide, se transformait complètement en un sel potassique rouge, peu soluble dans l'eau et contenant un acide particulier, qu'il appela *acide rhodique* (de  $\rho\acute{o}\delta\iota\zeta\epsilon\upsilon\nu$ , rougir), à cause de la propriété qu'il a de former des sels rouges (1). Lorsqu'on laisse la solution de ce sel pendant quelque temps exposée à l'air, ou lorsqu'on l'évapore lentement, il se transforme en un mélange de croconate et d'oxalate potassiques. Après cet aperçu, je passe à la description particulière de ces corps.

(1) *Heller* lui a donné le nom d'*acide rhodizonique*, tiré de  $\rho\acute{o}\delta\iota\zeta\omega$  (je rougis), ce qui réclame, comme je crois, une légère correction.



Il est évident qu'on ne peut donner de nom au *corps noir potassifère*, aussi longtemps qu'on ne connaît pas sa composition. *Heller* l'appelle *oxyde carbonico-potassique*. La meilleure manière de l'obtenir à l'état pur, quand on prépare le potassium, consiste à recueillir ce qui se dépose dans le dernier flacon de pétrole. On en sépare le pétrole par la filtration, on presse le résidu, on le lave avec de l'éther ou de l'alcool anhydre pour le dépouiller des dernières portions de pétrole, et on le fait sécher dans l'air exempt d'eau. Les portions mêlées de potassium sont débarrassées autant que possible de ce métal par le triage, puis on les broie avec du pétrole dans un mortier ; par ce moyen le potassium s'aplatit et le corps noir se réduit en une poudre fine qu'on peut séparer par la lévigation ; après avoir enlevé les plaques de potassium, on broie de nouveau le résidu pour le soumettre encore à la lévigation. Quoique cette méthode ne permette pas d'obtenir ce corps noir parfaitement exempt de potassium libre, on peut l'employer pour préparer les sels nouveaux qui nous occupent.

Lorsqu'on prépare le potassium, la majeure partie de ce corps noir se rassemble dans le récipient en cuivre ; mais *Heller* observe qu'il s'y trouve mélangé d'une autre substance également noire, qui a la propriété, en s'oxydant aux dépens de l'eau, de former une masse brune, extractiforme d'une autre nature que le sel rouge et le sel jaune, et qui, lors de l'oxydation complète de la masse au moyen de l'eau, reste dans l'eau-mère, tandis que les sels ci-dessus indiqués cristallisent. Mais jusqu'ici ce corps noir ainsi que les produits de son oxydation n'ont pas encore été examinés du tout, quoique leur connaissance offrirait probablement de l'intérêt.

*Heller* mentionne encore un autre moyen d'obtenir le corps noir exempt de potassium : ce moyen consiste à employer dans la préparation du potassium un excès tellement grand de charbon par rapport au carbonate potassique, qu'il ne se dégage point de potassium, mais que ce métal reste dans le vase en fer à l'état de carbure. Dans ce cas il n'y a que le corps noir qui se rassemble dans le récipient. Si on le recueille sans mettre du pétrole dans le récipient, on l'obtient immédiatement à l'état pur et sec. Mais ce procédé peut devenir très-dangereux, car, dans cet état, le noir a une tendance à faire explosion, de sorte qu'au moment où on le retire du récipient, celui-ci peut se briser et blesser l'expérimenta-

teur. C'est pourquoi il vaut toujours mieux le recueillir dans du pétrole.

On peut encore le produire en chauffant du potassium, au moyen d'un vase en verre, dans un courant de gaz oxyde carbonique pur et sec. Dans cette opération, certaines espèces de verre se mouillent de potassium, qui s'étend dans toutes les directions sur la surface du verre. La couche mince à grande surface que le potassium forme alors lui donne beaucoup de facilité pour se saturer de gaz oxyde carbonique. Mais lorsque, au lieu de s'étendre, il reste globuliforme, on réussit rarement à le saturer, à moins qu'on ne le chauffe au point qu'il se volatilise à l'intérieur. Dans tous les cas, cette méthode occasionne des frais inutiles, vu la grande abondance avec laquelle on obtient ce corps dans la préparation du potassium. Au premier moment de la réaction du gaz oxyde carbonique, le potassium prend une couleur verte, peu à peu il devient plus foncé, et à la fin il se transforme en une masse noire, cohérente, qu'on peut facilement détacher du verre. La combinaison n'est pas accompagnée d'ignition.

Les propriétés de ce corps sont peu connues. Aussi longtemps qu'il est chaud, il possède la propriété dangereuse de détoner avec violence par le contact d'un corps étranger; toute la masse ne participe pas à l'explosion : une partie prend feu et jaillit en étincelles, tandis qu'une autre reste sans altération. On ignore en quoi consiste cette explosion et quelles sont les matières gazeuses qui s'y développent avec tant de violence. Après le refroidissement, on peut le jeter dans l'eau, sans danger d'inflammation, s'il est exempt de potassium libre. On n'a pas examiné la manière dont il se comporte avec l'air sec, le gaz oxygène, le soufre, le phosphore, les corps halogènes et d'autres substances.

Sa composition, ainsi que je l'ai déjà dit, n'a pas encore été déterminée. Cependant il serait très-important pour la théorie qu'elle fût connue. Il représente probablement une classe de combinaisons dont nous ne pouvons avoir d'idée sans la connaître. Faute de cette donnée, nous ignorons encore la véritable explication de la manière dont le potassium se réduit, lorsqu'on traite le carbonate potassique par le charbon. Il est probable que sa formation est une condition essentielle de cette réduction. 2 atomes de carbone réduisent 1 atome de carbonate potassique en 1 atome de potassium et 3 atomes de gaz oxyde carbonique. Comme nous

savons maintenant que le potassium et le gaz oxyde carbonique se combinent à une température élevée, il faut que, dans cette combinaison, le potassium se trouve uni à plus de trois atomes d'oxyde carbonique, sans quoi il ne se formerait que cette combinaison. Si le potassium absorbe 6 atomes de gaz oxyde carbonique, on obtiendra la moitié de ce métal à l'état libre; s'il en fixe une plus grande quantité, le produit de potassium libre augmentera dans le même rapport. Nul doute que la meilleure manière de déterminer la composition de ce corps ne consiste à peser le potassium avant et après la saturation par le gaz oxyde carbonique, et à transformer la combinaison en carbonate potassique et en gaz acide carbonique, par la combustion au moyen du gaz oxygène. C'est seulement quand on connaîtra les proportions relatives des éléments, qu'il vaudra la peine d'énoncer des conjectures sur la manière dont ces éléments sont associés.

Dans l'air humide, il se transforme peu à peu en rhodicate potassique, en prenant une couleur rouge ou quelquefois brun noir. Dans l'eau, il s'oxyde en produisant la même combinaison avec dégagement de carbure hydrique. *Heller* donne la recette suivante pour préparer ce sel.

Après que le corps noir séparé par la lévigation s'est déposé, on décante le pétrole; cela fait, on recueille le corps noir sur un filtre, on le laisse s'égoutter, on le comprime entre plusieurs doubles de papier joseph, et on délaye la masse dans l'alcool concentré. La petite quantité d'eau que celui-ci contient oxyde le résidu de potassium, le fait passer à l'état d'hydrate potassique, et agit aussi sur le corps noir; celui-ci fournit la substance brune extractiforme, qui se dissout dans l'alcool à mesure qu'elle se produit. Dès que le dégagement de gaz a cessé et que l'alcool s'est clarifié, on remplace celui-ci par de l'alcool récent, et l'on continue le renouvellement de l'alcool aussi longtemps que ce véhicule devient alcalin ou se colore. Quand il ne se dissout plus d'alcali ni de matière colorante, on décante l'alcool ajouté en dernier lieu, on étend la masse humide sur du verre ou de la porcelaine, et on l'abandonne à l'influence de l'air; par ce moyen elle se transforme peu à peu en une poudre rouge, parsemée de nuances diverses. Cette poudre est du rhodicate potassique neutre, soluble sans résidu dans une grande quantité d'eau.

Lorsqu'on laisse le corps noir s'oxyder dans de l'eau liquide, il

se transforme également en rhodicate potassique, avec dégagement d'un gaz combustible. Une partie du sel nouvellement produit forme avec l'eau une solution jaune rouge; une autre reste à l'état d'une poudre rouge cochenille, qui, toutefois, se dissout dans une plus grande quantité d'eau, sans laisser de charbon. Cependant ceci arrive avec la combinaison artificielle obtenue en chauffant le potassium dans du gaz oxyde carbonique, bien que la quantité de charbon non dissous soit très-petite. Quoique l'action de l'eau sur le corps noir s'exerce avec beaucoup plus de promptitude que celle de l'air humide, cependant on préfère ce dernier moyen, parce que le sel, une fois dissous dans l'eau, ne tarde pas à se transformer en croconate et en oxalate potassiques, et l'on n'obtient presque rien que ces sels, si le corps noir n'avait pas été complètement débarrassé du potassium libre au moyen de l'alcool; car lorsqu'on opère la dissolution, ce métal passe à l'état d'hydrate, qui accélère la transformation.

Le gaz qui se dégage dans cette opération contient du carbone et de l'hydrogène. *Heller* indique qu'il se développe d'abord du gaz oléfiant, et ensuite du gaz oxyde carbonique, qui brûle avec une flamme bleue. Si cette observation est exacte, elle prouve qu'il se forme d'abord une combinaison avec dégagement de carbure hydrique, et que cette combinaison commence à se décomposer avec dégagement de gaz oxyde carbonique quand la liqueur en a dissous une certaine portion; car si les gaz résultaient de la formation d'un même produit, ils se dégageraient simultanément et à l'état de mélange.

*L'acide rhodique* s'obtient en arrosant le sel potassique solide avec une petite quantité d'alcool, dans lequel il est insoluble, et auquel on ajoute de l'acide sulfurique étendu de moitié de son poids d'eau, pour empêcher la formation du sulfate éthylique. On fait digérer le mélange à une douce chaleur: par ce moyen l'acide sulfurique se combine avec la potasse, et l'acide rhodique se dissout dans la liqueur, qui n'en est point colorée. Si l'on a employé un excès d'acide sulfurique, on peut l'enlever, soit en ajoutant une plus grande quantité de sel potassique, soit en y versant goutte à goutte de l'eau de baryte jusqu'à ce que le précipité, d'abord blanc, passe par le rouge pâle à un beau rouge carmin. La liqueur, étant concentrée jusqu'à un certain point par l'évaporation, donne des aiguilles ou des grains incolores d'acide rhodi-

cique. Un léger excès d'acide sulfurique n'est pas nuisible, parce qu'il reste dans l'eau-mère.

Ces cristaux ont une saveur aigrelette, astringente, ne répandent point d'odeur, rougissent le tournesol, ne s'altèrent pas à l'air, supportent une température de 100° sans altération, mais se décomposent à une température plus élevée : dans cette circonstance, ils commencent par prendre une couleur grise, puis ils se transforment en produits volatils, sans laisser de résidu. Mais ces produits volatils n'ont pas été examinés ; il n'est pas même indiqué s'il s'y trouve de l'eau, de sorte qu'on ignore si les cristaux sont de l'acide rhodique hydraté ou anhydre. Dans le premier cas, il serait remarquable que la combinaison avec l'eau fût incolore, tandis que tous les autres rhodiques sont colorés. L'acide solide se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther, sans les colorer. La solution dans l'alcool se conserve longtemps sans altération. Lorsqu'on laisse tomber une goutte de solution de l'acide sur la peau, il se forme une tache rouge, soluble dans l'eau, ce qui tient probablement à ce que l'acide rhodique élimine en partie l'acide du lactate alcalin de la peau. Le même effet se produirait sur du papier, probablement à cause de l'alun qui s'y trouve. Les acides concentrés décomposent l'acide rhodique sur-le-champ.

*Heller* analysa le rhodique plombique obtenu en mêlant une solution récente de rhodique potassique avec une solution d'acétate plombique. Pendant la combustion il ne se forma point d'eau, et l'analyse donna les résultats suivants :

	Expériences.	Atomes.	Calcul.
Carbone. . .	4,670 . . . . .	3 . . . . .	4,667
Oxygène. . .	16,425 . . . . .	8 . . . . .	16,285
Plomb. . . . .	78,905 . . . . .	3 . . . . .	79,048

Si l'on déduit, pour les 3 atomes de plomb, 3 atomes d'oxygène, il reste pour l'acide rhodique  $3C+5O$  ; d'où il suit qu'il est composé de :

	Atomes.	Calcul.
Carbone. . . . .	3 . . . . .	31,443
Oxygène. . . . .	5 . . . . .	68,557

Son atome  $C^3O^5$  pèserait donc 729,314. Comme le sel plombique paraissait être basique, la capacité de saturation de l'acide fut déterminée par l'analyse du sel potassique, qui fut trouvé composé de  $2K+C^3O^5$ . D'après cela, l'acide saturerait 2 atomes de base con-

tenant les  $\frac{2}{5}$  de son oxygène, de même que les acides phosphorique et arsénique, qui renferment aussi 5 atomes d'oxygène. Mais, d'après des expériences plus récentes de *Thaulow*, cet acide est composé autrement. Suivant ce chimiste, le sel plombique contient :

	Analyse.	Atomes.	Calcul.
Carbone.....	9,47 ...	7 ...	9,87
Oxygène.....	14,36 ...	7 ...	12,93
Oxyde plombique. .	76,17 ...	3 ...	77,20

D'après ce résultat, l'atome,  $=C^2O^7$ , pèserait 1235,045, et la composition de l'acide, sur 100 parties, serait la même que celle de l'oxyde carbonique, c'est-à-dire qu'il contiendrait 42,89 de carbone et 57,11 d'oxygène.

*Heller* a cherché à expliquer la formation du rhodicate potassique au moyen de la matière noire. Il admet avec *Liebig* que le corps noir est probablement formé de  $2K+7CO$ . 2 atomes de potassium décomposent 2 atomes d'eau, l'hydrogène de celle-ci se porte sur 2 atomes de carbone, pour former 2 atomes de  $CH^2$ , tandis que 2 atomes de  $CO$  se dégagent de la combinaison à l'état gazeux. Quand 2 atomes d'oxygène et 4 atomes de carbone ont été employés de cette manière, il reste 2 atomes de potasse avec  $3C+5O$ , c'est-à-dire 1 atome de rhodicate potassique. Mais si le corps noir a une composition différente, ou si le gaz dégagé a la composition indiquée par *Davy*, cette explication est inexacte, et ne peut être prise que pour une conjecture basée sur la composition présumée du corps noir.

Les rhodicates sont rouges. Ceux dont les bases sont incolores ont souvent une belle couleur rouge de sang ou rouge carmin, après avoir été réduits en poudre fine.

*Acide croconique*. Nous avons vu que les rhodicates des alcalis et des terres alcalines, dissous dans l'eau, se transforment, au bout de quelques heures, en un mélange de croconates et d'oxalates de ces bases. Cette transformation est accélérée par une douce chaleur. Un excès d'alcali l'opère sur-le-champ.

L'explication de ce qui se passe dans ce phénomène doit évidemment résulter de la connaissance exacte de la manière dont ces acides sont composés, mais la nature et les quantités relatives des produits ne paraissent pas encore être connues avec assez de précision pour qu'on puisse établir des calculs certains sur ce changement. L'explication donnée par *Heller* est trop invraisem-

blable pour pouvoir être admise. Il croit que 3 atomes de rhodicate potassique donnent 1 atome de croconate et 2 atomes d'oxalate potassiques; mais alors il resterait la moitié de la potasse ou 3 atomes, et  $\frac{1}{3}$  de l'oxygène ou 5 atomes, ce qui est contraire à tous les faits connus. D'ailleurs, il n'a jamais été observé de dégagement de gaz oxygène dans cette transformation, mais on ne sait pas non plus s'il se fait une absorption d'oxygène. D'après la composition de l'acide rhodique donnée par *Thaulow*, cet acide,  $= C^7O^7$ , se décomposerait, au contraire, en 1 atome d'acide oxalique et en 1 atome d'acide croconique sans reste. Indépendamment de l'oxalate, *Gmelin* trouva du carbonate potassique dans la liqueur où le croconate avait cristallisé. Mais on ne peut rien conclure de ce fait, attendu que le corps noir employé par *Gmelin* n'était pas exempt de potassium. *Heller* ne parle pas du carbonate potassique.

D'après *Gmelin*, l'acide croconique s'obtient le plus facilement à l'état de pureté en traitant le sel potassique, purifié par des cristallisations répétées et réduit à l'état de poudre, par de l'alcool anhydre qui a préalablement été mêlé avec de l'acide sulfurique d'une densité de 1,78 (pour prévenir la formation de l'acide sulfovinique), dont on emploie une quantité insuffisante pour la décomposition totale du sel. On fait digérer le mélange à une douce chaleur, pendant plusieurs heures, en ayant soin de l'agiter souvent, et au bout de ce temps on s'assure si, en versant une goutte de cette liqueur dans une dissolution de chlorure barytique, il se forme un précipité de sulfate; dès qu'il n'y a plus de précipitation, on filtre la liqueur jaune et on l'abandonne à l'évaporation spontanée jusqu'à ce que le résidu soit sec. L'acide reste alors sous forme d'une poudre jaune; on le dissout dans une faible quantité d'eau et on abandonne la dissolution une seconde fois à l'évaporation spontanée; l'acide se dépose alors sous forme de cristaux grenus et de prismes déliés, qui sont d'un jaune orangé et transparents. L'acide croconique ainsi obtenu est sans odeur, d'une saveur qui est fortement acide et en même temps astringente, comme celle des sels ferrugineux; il rougit le papier de tournesol. On ignore si ces cristaux contiennent de l'eau combinée. L'acide croconique ne s'altère pas à 100°; mais à une température plus élevée il se décompose et se charbonne, et le charbon qui reste dans ce cas brûle sans laisser de résidu. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il a été analysé par *Gmelin*, *Liebig* et

*Heller.* D'après ces analyses, qui ont donné des résultats concordants, il est composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone. ....	5	48,427
Oxygène. ....	4	51,573

Son poids atomique est = 775,60, et sa capacité de saturation 12,892, ou égale au quart de la proportion d'oxygène qu'il renferme.

Jusqu'ici on ne connaît qu'un seul degré de combinaison de cet acide avec les bases.

Si l'on traite des croconates par l'acide nitrique, ils changent de couleur, en dégageant passagèrement une faible quantité de gaz qui paraît consister uniquement en gaz oxyde nitrique. Lorsqu'on opère sur le sel potassique, et qu'on évapore la liqueur, on obtient une masse saline jaune, cristallisée confusément, qui se redissout dans l'eau, sans colorer celle-ci, et qui, exposée à une température plus élevée, devient d'abord brune, puis noire, et finit par détoner. Sous l'influence de l'acide nitrique, il paraît se former, d'une part, un peu de salpêtre, et, d'autre part, un sel potassique contenant un autre acide. Ce sel est coloré en jaune par un excès de potasse, et précipité en jaune pâle par l'acétate plombique, l'eau de chaux et l'eau de baryte, et en blanc par l'argent et le mercure. La même combinaison paraît être produite simultanément avec une certaine quantité de chlorure potassique, quand on fait arriver un courant de gaz chlore dans une dissolution de croconate potassique. L'iode, au contraire, n'opère aucun changement, et le chlorure lui-même n'agit qu'avec le concours de l'eau.

Si l'on décompose le croconate plombique délayé dans l'eau en y faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique, la réaction n'a lieu que lentement. La liqueur filtrée, acide, est d'un jaune brunâtre, et, pendant l'évaporation au contact de l'air, elle devient encore plus foncée; à l'air, elle se dessèche en une masse extractive, brune, dans laquelle on ne trouve que des traces insignifiantes d'acide croconique cristallisé. Cette masse se redissout dans l'eau, laisse déposer du soufre au contact de l'air, rougit fortement le papier de tournesol, et précipite en brun les eaux de chaux, de strontiane et de baryte. Les précipités ainsi obtenus sont solubles dans l'acide chlorhydrique. Elle produit des préci-



pités bruns dans les dissolutions des sels d'étain, de plomb, d'argent et de mercure, ainsi que dans les dissolutions d'alun et de chlorure aurique. Si on la neutralise par la potasse, on obtient des cristaux de croconate potassique et une eau-mère brune.

Il reste encore à examiner quelle est la nature des corps électronégatifs qui résultent de l'action du chlore, de l'acide nitrique et du sulfide hydrique sur l'acide croconique; leur connaissance sera sans doute de haute importance pour la théorie de la science.

### VIII. ACIDE BORIQUE.

La nature nous offre l'acide borique tant à l'état de liberté qu'en combinaison avec des alcalis ou des terres, particulièrement avec la soude. Cette dernière combinaison constitue le sel désigné dans le commerce sous le nom de *borax*. On trouve de l'acide borique libre dans l'île de Volcano, et aux environs de Toscana, à Sasso (d'où les minéralogistes l'ont appelé *sassolin*), dans des fossés et des marais, sur les revers de quelques hauteurs. Parmi ces fossés, le *Lagone-Cerchiajo*, sur le *Monte-Rotondo*, est le plus considérable, quoiqu'il n'ait que dix toises de long sur sept de large. Autour de ces amas d'eau s'élèvent de la montagne des vapeurs qui, comme l'eau des marais eux-mêmes, contiennent de l'acide borique, mêlé avec du borate et du sulfate ammoniques, du vitriol de fer, du gypse et plusieurs autres sels. Le sol de tous les environs, principalement au bord des fossés, se couvre d'efflorescences salines, formées pour la plupart d'acide borique, mais contenant en outre des sels ammoniques, mêlés avec du borate et du sulfate aluminiques, ainsi qu'avec de l'oxyde ferrique.

Cet acide borique est devenu l'objet d'une exploitation en grand. Au moyen d'un appareil convenable, on condense les vapeurs d'eau chargées d'acide borique, et on tire partie de leur chaleur pour évaporer la solution d'acide borique jusqu'au point de cristallisation. D'après *Payen*, cette industrie s'est étendue assez pour livrer au commerce annuellement 750,000 kilogrammes d'acide borique. Mais l'acide du commerce, préparé de cette manière, n'est pas pur. Il renferme, d'après l'analyse de *Wittstein*, les corps suivants :

Acide borique cristallisé, $\text{H}^3\text{B}^{\dots}$ .....	76,494
Sulfate manganeux.....	des traces.
Sulfate ferrique.....	0,365
Sulfate aluminique.....	0,320
Sulfate calcique.....	1,018
Sulfate magnésique.....	2,632
Sulfate ammonique.....	8,508
Sulfate sodique.....	0,917
Sulfate potassique.....	0,369
Chlorure ammonique.....	0,298
Acide sulfurique combiné avec de l'acide borique.	1,322
Acide silicique.....	1,200
Eau de cristallisation des sels.....	6,557
Substances organiques.....	des traces.
	<hr/>
	100,000

Pour en extraire de l'acide borique pur, on sature la liqueur par la soude, on l'évapore, et on fait cristalliser à plusieurs reprises le sel ainsi obtenu. On trouve ce sel aussi dans le commerce sous le nom de *borax*, d'après lequel l'acide fut appelé autrefois *acide boracique*, nom qui fut remplacé par celui d'*acide borique*, à l'époque où le radical de l'acide fut appelé *bore*. Pour obtenir l'acide borique pur, au moyen du borax, on dissout ce sel dans 4 fois son poids d'eau bouillante, on filtre la liqueur chaude, et on y ajoute une quantité d'acide sulfurique égale à  $\frac{1}{4}$  du borax employé. L'acide doit être préalablement étendu d'un peu d'eau, pour éviter que la température ne s'élève quand on le verse dans la liqueur chaude. L'acide sulfurique se combine avec la soude, et met ainsi en liberté l'acide borique, qui reste dissous dans la liqueur bouillante; et cristallise par le refroidissement sous forme d'écaillés ou de lames micacées. On le recueille sur un filtre, et quand la majeure partie de l'eau-mère s'est égouttée, on le débarrasse du reste par des lavages avec de l'eau à zéro. On le place ensuite sur du papier joseph, qui absorbe l'humidité, et on le laisse sécher. L'acide sec est chauffé dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'il entre en fusion; il se dégage alors avec l'eau une petite portion d'acide sulfurique qui paraît avoir été combiné avec lui (1). On dissout ensuite l'a-

(1) On a prétendu que cette opération exposait les creusets de platine; mais cette donnée n'est pas exacte.

cide fondu dans  $4 \frac{1}{2}$  fois son poids d'eau bouillante, et en laissant refroidir la liqueur on l'obtient à l'état cristallisé.

Un procédé sûr pour préparer l'acide borique pur consiste à dissoudre 4 parties de borax dans 10 parties d'eau bouillante, à mêler la solution avec  $2 \frac{1}{2}$  parties d'acide chlorhydrique concentré, et à filtrer la liqueur chaude. L'acide borique, qui cristallise par le refroidissement, est lavé avec de l'eau à la température de la glace, pour le débarrasser de l'eau-mère, séché et dissous dans trois fois son poids d'eau bouillante. Par le refroidissement, il cristallise; mais dans cet état il retient un peu d'acide chlorhydrique que l'on doit chasser par la chaleur. A cet effet on le chauffe d'abord au bain-marie, opération pendant laquelle il s'effleurit, et on finit par l'exposer à une chaleur plus forte, sans pourtant le faire fondre. De cette manière tout l'acide chlorhydrique se trouve expulsé.

L'acide borique cristallise en écailles brillantes et grasses au toucher. Il n'a pas d'odeur. Sa saveur est faible et à peine acidule. Il rougit faiblement le papier de tournesol. A  $+10$  degrés, il exige 33 parties d'eau pour se dissoudre; mais il ne lui en faut que 25 à  $+20$  et 3 à  $+100$  degrés. A la faveur de vapeurs aqueuses, il se sublime facilement. Lorsqu'on distille la solution de cet acide, l'eau condensée renferme toujours un peu d'acide borique. Si, après avoir fait fondre l'acide borique cristallisé dans un creuset de platine, on place au-dessus de l'ouverture du creuset un petit vase contenant de l'eau, on trouve à la surface de ce vase de l'acide borique sublimé. Lorsqu'on dirige des vapeurs aqueuses sur de l'acide borique chauffé au rouge, l'acide est entraîné. Cette propriété explique la présence de l'acide borique dans les vapeurs aqueuses qui s'élèvent des fossés à Sasso. Chauffé au rouge, dans de l'air exempt d'eau, l'acide borique est parfaitement fixe. La cause pour laquelle il se volatilise sous l'influence de la vapeur aqueuse est encore inconnue. L'acide silicique, qui seul est également fixe, jouit de la même propriété.

L'acide borique se fond avant de rougir; à l'état fondu, il se présente sous forme d'un liquide incolore, peu coulant, pâteux, pouvant être tiré en fils, propriété qu'il communique aussi à ses sels fusibles. Par le refroidissement, il se prend en un verre incolore. Lorsque l'acide borique fondu reprend la forme solide, il éclate, et suivant l'observation de *Dumas* chaque fissure devient

lumineuse un instant dans l'obscurité, au moment de sa production, ce qui paraît être un phénomène électrique analogue à celui qu'on aperçoit lorsqu'on dédouble rapidement, dans un lieu obscur, une carte fendue à l'un de ses angles.

La densité de l'acide borique fondu est de 1,83, et celle de l'acide cristallisé de 1,48. Il se dissout dans l'alcool, et la solution brûle avec une belle flamme verte. Assez fréquemment, on tire parti de cette propriété pour découvrir la présence de l'acide borique, car elle se manifeste même quand l'alcool ne contient en dissolution que des traces d'acide. Lorsqu'on a, par exemple, un sel que l'on croit renfermer de l'acide borique, on y ajoute un peu d'acide sulfurique, afin de mettre l'acide borique en liberté. Ensuite on sèche la masse à une douce chaleur, pour chasser l'acide chlorhydrique, qui aurait pu être dégagé d'une combinaison mêlée au sel, et qui donnerait aussi à la flamme une couleur verdâtre. La masse desséchée est réduite en poudre fine et mêlée avec de l'alcool. On obtient ainsi une solution avec laquelle on humecte un peu de coton, que l'on allume ensuite. Si la portion d'acide borique est très-faible, l'alcool brûle longtemps avec sa couleur ordinaire, mais à la fin on voit l'extrémité de la flamme prendre une teinte verte, qui s'étend de plus en plus, et apparaît surtout quand on agite le coton avec une baguette de verre. Il ne faut cependant pas perdre de vue que les sels de cuivre produisent la même coloration, d'où résulte la nécessité de s'assurer de l'absence de ces sels. La solution de l'acide borique teint le papier de curcuma en brun, absolument comme ferait un alcali, et la couleur devient plus brune encore après l'évaporation de l'alcool. L'acide borique se volatilise avec les vapeurs de l'alcool, comme avec celles de l'eau, en sorte que l'alcool distillé en contient une quantité considérable. A la température ordinaire de l'atmosphère, c'est un des plus faibles acides que l'on connaisse; mais à la chaleur rouge, il déplace la plupart des alcalis plus volatils que lui.

L'acide borique cristallisé est de l'acide aqueux avec de l'eau de cristallisation. Il perd cette dernière à une douce chaleur et s'effleurit; l'eau même qui est combinée avec lui à la manière d'une base l'abandonne à une température peu élevée au-dessus de la précédente. Après qu'il a été fondu, il attire l'humidité de l'air, et se délite dans des vaisseaux ouverts. 100 parties d'acide

cristallisé contiennent 43,62 parties d'eau, dont  $\frac{1}{3}$  ou 14,54 parties constituent l'eau basique.

L'acide borique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Bore.....	31,22	1
Oxygène.....	68,78	3

Son poids atomique est = 436,204; sa formule =  $\text{BO}^3$  ou  $\text{B}^{\ddot{\text{O}}}$ . Sa capacité de saturation varie plus que celle de la plupart des autres acides. Il se combine avec les bases dans des proportions telles que dans ses sels l'oxygène de la base est égal à celui de l'acide, ou qu'il n'en est que  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{6}$ ,  $\frac{1}{12}$ , ou enfin  $\frac{1}{18}$ . Si l'on essaye de déterminer lequel de ces degrés de combinaison doit être considéré comme étant formé de 1 atome de base et de 1 atome d'acide, il s'ouvre à la conjecture un champ d'autant plus vaste, que cet acide jouit de si faibles propriétés électronégatives que toutes ses combinaisons avec les alcalis réagissent sur le papier de tournesol rougi à la manière des alcalis. Toutefois, il existe une combinaison dans laquelle l'acide borique entre comme base, savoir, le surtartrate potassique, et celle-ci correspond parfaitement au poids atomique que nous venons d'indiquer, lorsqu'on admet que 1 atome de surtartrate potassique se trouve combiné avec 1 atome d'acide borique. Des combinaisons analogues au tartrate sont produites par l'acide arsénieux et l'oxyde antimonique, qui renferment aussi 3 atomes d'oxygène. Mais ceux-ci contiennent 2 atomes de radical, de sorte qu'il reste incertain si le nombre d'atomes de bore dans l'acide borique est de 1 ou de 2. A l'appui du dernier nombre, on a cherché une preuve dans la densité du gaz provenant de la combinaison du bore avec le chlore. Mais dans les deux manières de voir, on obtient pour le gaz chlorure borique la même densité calculée avec des condensations également probables. Dans l'incertitude sur la manière de voir qui mérite le plus de confiance, nous nous déciderons pour la plus simple.

On emploie l'acide borique en médecine. Les anciens le désignaient sous le nom de *sel sédatif de Homberg*. L'acide borique naturel d'Italie sert à la fabrication du borax artificiel.

#### IX. ACIDE SILICIQUE.

*L'acide silicique (silice)* est la substance qui abonde le plus dans

la masse solide de notre planète. Il fait la base d'un grand nombre de minéraux, entre autres de la pierre à feu, du grès, du cristal de roche, de l'améthyste, de la calcédoine, de la cornaline, de l'agate, de l'opale, etc. Ses propriétés et la manière dont il se comporte avec les autres corps ont été examinées pour la première fois par l'immortel *Bergman*.

Cet acide est assez pur dans le cristal de roche, de même que dans le quartz laiteux, où il ne se trouve mêlé qu'avec une trace d'oxyde ferrique, inappréciable souvent à la balance. Cependant on est presque toujours obligé, lorsqu'on veut l'employer dans des expériences chimiques, de le débarrasser de toutes les substances étrangères qui peuvent s'y trouver accidentellement mêlés. On l'obtient parfaitement pur, et dans le même temps au plus haut degré de division, en prenant le précipité gélatineux qui se forme quand du gaz fluoride silicique est reçu dans de l'eau, le lavant plusieurs fois, le séchant et le faisant rougir doucement, pour chasser jusqu'aux dernières traces de fluoride silicique. L'acide silicique est alors si léger que le moindre souffle suffit pour le déplacer.

Ordinairement on le tire des minéraux silicifères, par exemple, du quartz, du feld-spath, du sable et de plusieurs autres, en ayant recours au procédé suivant. On pulvérise le minéral; on le fait fondre avec quatre parties de carbonate potassique, ou bien on fond, dans un creuset de platine, parties égales de carbonate potassique et de carbonate sodique, qui entre en fusion à une température peu élevée, et l'on ajoute peu à peu à la masse fondue le sable ou le minéral réduit en poudre. A mesure que ce dernier tombe dans cette masse, du gaz acide carbonique se dégage avec effervescence. On continue d'ajouter du minéral tant qu'il détermine ainsi de l'effervescence. Ensuite, la masse étant refroidie, on la dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, qui s'empare tant de l'acide silicique que des alcalis; la liqueur est filtrée, puis évaporée à siccité. Quand la masse saline est parfaitement sèche, on l'imbibe d'acide chlorhydrique concentré, pour enlever les traces d'oxyde ferrique et d'alumine qui peuvent s'y être déposées, et au bout de quelques heures, on lave la masse acide avec de l'eau chaude. L'acide silicique reste sans se dissoudre. On le sèche bien, et on le fait rougir.

Ce procédé est fondé sur ce que l'acide silicique a, comme l'a-

cide phosphorique, la propriété de former deux modifications isomériques, dont l'une, produite par la combustion immédiate du silicium, est insoluble par la voie humide et donne des sels qui, la plupart du temps, résistent à l'action des acides même les plus puissants. Or, par la fusion avec un alcali l'acide silicique non-seulement se sépare des bases avec lesquelles il est combiné, mais encore il se transforme en une autre modification isomérique, que j'appellerai acide <sup>b</sup>silicique, et qui a la propriété caractéristique de se dissoudre dans les acides, voire en assez grande quantité dans l'eau. Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique étendu sur le silicate alcalin nouvellement produit, l'acide silicique se dissout; mais lorsqu'on évapore la dissolution, l'acide silicique, en repassant insensiblement à la modification primitive, se prend quelquefois, à l'instar d'une dissolution de colle, en une gelée tremblante, et devient insoluble dans les acides aussi bien que dans l'eau par la dessiccation complète.

Dans cet état, l'acide <sup>a</sup>silicique est blanc, pulvérulent, et rude au toucher. Il croque sous la dent. Il est absolument insoluble dans l'eau, les acides et la plupart des liquides. Sa densité est de 2,66. A la chaleur la plus intense de nos fourneaux, il n'entre pas en fusion; mais à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin soufflée avec du gaz oxygène, il se fond en un verre limpide et incolore.

D'après *Gaudin*, il est aussi peu coulant que l'acide borique, de sorte qu'on peut l'étirer en fils, propriété qu'il communique aussi aux silicates fondus, par exemple au verre. Après le refroidissement, l'acide silicique est clair et transparent. Lorsqu'on fait tomber dans l'eau une goutte d'acide silicique fondu, on voit se produire autour d'elle un violent bouillonnement; la goutte n'éclate pas par suite du refroidissement subit, elle reste au contraire transparente, et est devenue si dure que, placée sur un support d'acier et frappée d'un coup de marteau d'acier, elle produit une empreinte dans les deux pièces de métal sans éclater, ou, si elle se brise, elle ne produit pas de petits éclats, comme cela arrive avec le verre subitement refroidi, mais des morceaux assez grands, d'une cassure extrêmement brillante. L'acide silicique étiré en fils déliés est très-élastique, et peut être roulé autour du doigt, puis tendu de nouveau en ligne droite sans se rompre. Les fils acquièrent cette propriété à un degré plus élevé encore, quand, après les avoir chauffés au rouge blanc, on les plonge immédiate-

ment dans l'eau froide; mais lorsqu'on les élève à cette température dans un tube de platine fermé à l'extrémité inférieure, et qu'on refroidit ce tube rapidement dans l'eau, ils éclatent çà et là et se fendillent.

L'acide silicique est fixe, mais, comme l'acide borique, il se volatilise lorsqu'on le met en contact avec des vapeurs aqueuses. *Gaudin* indique que lorsqu'on fond de l'acide silicique à la flamme d'une lampe à alcool soufflée avec du gaz oxygène (combustion qui donne naissance à beaucoup d'eau), il se forme autour de la boule silicique une fumée faible, mais visible, qui se dépose sous la forme d'un enduit blanc sur les corps environnants. Dans la partie supérieure des hauts fourneaux, on trouve souvent des masses réniformes d'acide silicique, dont la cassure est fibreuse et d'un blanc de neige. La formation de ces masses de silice resta longtemps une énigme; enfin, *Jeffreys* trouva que lorsqu'on fait arriver un fort courant de vapeur aqueuse dans un four de faïence, dans lequel la température est assez élevée pour déterminer la fusion de la fonte de fer, de l'acide silicique se volatilise au milieu des vapeurs aqueuses, et se sublime près de l'orifice de la cheminée, sous la forme d'une masse neigeuse, et en quantité assez abondante pour être recueilli par livres.

On rencontre fréquemment l'acide <sup>a</sup>silicique cristallisé dans la nature. Sa forme primitive est le rhomboèdre approchant du cube; ordinairement il affecte celle d'un prisme à six pans, terminé par une pyramide à six faces. Quelquefois le prisme manque, et les pyramides s'accouplent base à base.

*Acide <sup>b</sup>silicique.* On peut l'obtenir de plusieurs manières. On le prépare à l'état de plus grande pureté par l'oxydation du sulfide silicique aux dépens de l'eau : il se dégage du gaz sulfide hydrique et l'acide <sup>b</sup>silicique se dissout dans l'eau. Lorsque la dissolution est concentrée, elle ne tarde pas à se prendre en une masse gélatineuse. On l'obtient encore en faisant absorber du gaz fluoride silicique par l'eau ; l'acide <sup>b</sup>silicique se sépare en grande quantité sous la forme d'une masse gélatineuse. Cette masse est soluble dans l'eau, quoiqu'il faille une grande quantité d'eau pour la dissoudre. La dissolution est insipide et ne rougit pas le papier de tournesol; par l'évaporation de la liqueur, l'acide silicique se dépose sous la forme d'une masse blanche terreuse sans vestige de cristallisation et susceptible de se redissoudre dans l'eau. Lorsqu'on



ajoute de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique à la dissolution pendant qu'on l'évapore, l'acide silicique qu'on obtient n'est plus de l'acide <sup>b</sup>silicique, mais de l'acide <sup>a</sup>silicique insoluble. Les alcalis fixes, tant à l'état d'hydrates qu'à celui de carbonates, convertissent, au contraire, l'acide silicique en acide <sup>b</sup>silicique, même par la voie humide. Par exemple, lorsqu'on fait bouillir de l'acide silicique en poudre très-ténue avec une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, cet acide passe insensiblement à l'état d'acide <sup>b</sup>silicique et se dissout. Ce phénomène s'opère sans que le carbonate alcalin se décompose, et il ne se dégage point d'acide carbonique. Si la dissolution est concentrée, elle se prend en gelée par le refroidissement. Lorsqu'on l'étend d'eau bouillante, l'acide silicique s'y maintient dissous, même après qu'elle s'est refroidie, et ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'elle en laisse déposer un peu, si le carbonate alcalin en était saturé. On peut saturer complètement l'alcali dans cette dissolution au moyen d'un acide, sans qu'il se précipite de l'acide silicique, ce qui prouve que ce corps y est dissous par l'eau et non par le carbonate alcalin.

La nature semble employer ce moyen de dissolution, du moins pour dissoudre les grandes quantités d'acide silicique qui sont contenues dans les eaux thermales alcalines. Dans les eaux non alcalines, cet acide paraît être dissous par l'eau seule, car les eaux de toutes nos sources en contiennent, et assez souvent même il est la plus abondante des substances étrangères qu'on y rencontre. Ce n'est que par l'évaporation de l'eau qu'on peut l'en séparer. *Klaproth* en a trouvé jusqu'à neuf grains sur cent pouces cubes dans l'eau chaude alcaline de Reikum, en Islande; les jets bouillants du Geyser déposent autour du cratère, à mesure que l'eau se refroidit ou s'évapore, une incrustation souvent opaline d'acide silicique mêlé avec  $1$  et  $\frac{1}{2}$  pour cent d'alumine et  $\frac{1}{2}$  pour cent d'oxyde ferrique; enfin, nous avons des motifs péremptoires pour conjecturer que la plus grande partie du cristal de roche (acide silicique cristallisé) et toutes les agates et calcédoines se sont déposées d'une dissolution dans l'eau.

Quoique la plupart des silicates naturels contiennent l'acide silicique sous la modification insoluble, il y en a cependant quelques-uns qui renferment de l'acide <sup>b</sup>silicique, et ceux-ci forment une classe particulière de minéraux auxquels on a donné le nom générique de *zéolithes*, à cause de leur manière anormale de se

comporter : les acides décomposent ces minéraux par la voie humide, et, s'ils sont assez étendus, ils les dissolvent complètement. Quelques silicates naturels, par exemple le genre grenat, donnent de l'acide silicique lorsqu'on les fait fondre. Ce n'est pas la fusion par elle-même, mais l'action des bases pendant la fusion, qui opère ici la transformation de l'acide silicique.

L'acide silicique peut se dissoudre dans les acides lorsqu'on l'a préalablement converti en acide silicique, en le faisant fondre ou calciner avec un alcali ; la masse fondue qui résulte de cette opération se dissout dans les acides, et plus particulièrement dans l'acide chlorhydrique. L'acide silicique se sépare de nouveau par l'évaporation, et la liqueur se prend d'abord en une gelée limpide et transparente, qui est si tenace qu'on peut renverser le vase sans qu'il en tombe une parcelle. Cette gelée se fendille à mesure que l'eau s'en évapore, et devient semblable à une gomme sèche. Après la dessiccation complète, la masse représente une poudre blanche, désormais insoluble dans l'eau et les acides. En cet état, la silice contient une certaine quantité d'eau, qu'elle laisse échapper par la calcination ; mais cette eau est toujours hygroscopique, et je n'ai jamais pu trouver qu'il existât une combinaison d'acide silicique avec l'eau correspondante aux acides aqueux.

A la température ordinaire de l'air, l'acide silicique est le plus faible de tous les acides. Ainsi que nous l'avons déjà dit, il se dissout, à l'aide de l'ébullition, dans les carbonates potassiques et sodiques, sans chasser l'acide carbonique. Mais à de hautes températures, il expulse tous les acides volatils, même l'acide sulfurique.

Il n'y a qu'un seul acide, l'acide fluorhydrique, dont je parlerai plus loin, qui dissout l'acide silicique sec ou calciné.

L'acide silicique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Silicium.....	48,04	1
Oxygène.....	51,96	3

Son poids atomique est = 574,312 ; sa formule =  $\text{SiO}_3$  ou  $\ddot{\text{Si}}$ . Sa capacité de saturation varie, comme celle de l'acide borique. L'oxygène de la base est ou égal à celui de l'acide silicique, ou il est =  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{6}$  ou une fraction moindre encore de l'oxygène de l'acide, et les propriétés de l'acide ne fournissent aucun moyen pour déterminer quelle est la combinaison formée de 1 atome de base et de 1

atome d'acide. D'après cela, on a supposé que l'atome d'acide pouvait contenir 1, 2 et 3 atomes d'oxygène. La première supposition, c'est-à-dire la présence de 1 atome d'oxygène, n'est pas admissible, car il en résulterait que le feld-spath, le plus répandu de tous les silicates qu'on rencontre dans le règne minéral, est une combinaison de 1 atome d'alumine avec 9 atomes d'acide silicique, ce qui serait tout à fait sans exemple. L'hypothèse qui consiste à admettre 2 atomes d'oxygène offre beaucoup plus de probabilité, parce qu'il existe un grand nombre de silicates naturels dans lesquels l'acide contient deux fois autant d'oxygène que la base, et parce que la combinaison du silicium avec le fluor et l'acide fluorhydrique, ainsi que les sels qu'ils produisent ensemble, s'expliquent avec le plus de simplicité d'après cette manière de voir. Toutefois, l'analogie qui existe entre les degrés de saturation de l'acide silicique et de l'acide borique, l'existence si générale de combinaisons dans lesquelles l'acide contient trois fois autant d'oxygène que la base, l'existence de combinaisons dans lesquelles l'acide silicique contient six fois autant d'oxygène que la base, de sorte que 1 atome de base se trouverait uni à 3 atomes d'acide silicique, si l'acide ne renfermait que 2 atomes d'oxygène, d'où résulterait un degré de saturation sans autre exemple, toutes ces circonstances, dis-je, paraissent parler en faveur de la composition de l'acide silicique adoptée plus haut, et d'après laquelle il renferme 3 atomes d'oxygène. Pour ce qui concerne la question de savoir si l'acide silicique contient 1 ou 2 atomes de radical, l'un offre autant de vraisemblance que l'autre. Il ne nous reste donc qu'à adopter l'hypothèse la plus simple, comme la plus probable, ainsi que nous venons de le faire pour l'acide borique.

L'acide silicique fait partie essentielle du verre, qu'on doit considérer comme un mélange de silicates potassique, sodique, calcique, et quelquefois ferreux et plombique, fondus ensemble. Je parlerai spécialement du verre et de sa composition en traitant du silicate sodique. L'acide silicique est aussi un des principaux éléments de la faïence et de la porcelaine, dont je traiterai à l'occasion du silicate aluminique. Enfin, il entre dans la composition des mortiers. Le cristal de roche, le chrysoprase et l'opale, après avoir été polis, sont employés comme objets d'ornement, et compris parmi les pierres précieuses d'un rang inférieur. On polit aussi la calcédoine, la cornaline et l'agate dans différentes vues, par

exemple pour en faire des mortiers et des molettes d'une grande dureté.

Les différentes couleurs que l'acide silicique a prises dans ces minéraux sont dues à des substances étrangères. La couleur violette de l'améthyste est produite par l'oxyde de manganèse; la couleur verte du chrysoprase provient de l'oxyde de nickel, et la couleur rouge de la cornaline tient, d'après *Gaultier de Claubry*, à la présence d'une substance charbonneuse, qu'on peut détruire, comme les produits organiques, par la calcination.

### ACIDES A RADICAUX COMPOSÉS.

Nous avons vu précédemment que le cyanogène est un corps composé qui ressemble, par ses propriétés chimiques, aux corps simples décrits sous les noms de chlore, de brome et d'iode. Comme il produit, en se combinant avec de l'oxygène, l'acide cyanique, il nous donne une idée d'un acide à radical composé. Cet acide peut être obtenu sans le concours de substances organiques, ce qui arrive pour très-peu d'acides à radicaux composés.

Dans la nature organique, on rencontre une grande quantité d'acides, d'une ressemblance si parfaite avec les acides à radical simple que leur composition paraît devoir être assimilée à celle de ces acides, c'est-à-dire considérée comme provenant de l'union d'un radical avec l'oxygène. Mais comme ils renferment, outre l'oxygène, deux ou trois corps simples, leur radical doit, comme le radical de l'acide cyanique, être composé de ces corps élémentaires, d'où il résulte nécessairement qu'il existe un grand nombre de radicaux composés.

En chimie, la cause des différences principales entre le règne inorganique et le règne organique consiste en ce que les corps oxydés appartenant à la première classe ont des radicaux indestructibles et inaltérables, tandis que les corps oxydés de la dernière classe renferment des radicaux composés aussi faciles à détruire que les combinaisons qu'ils forment avec l'oxygène ou avec d'autres corps.

Jusqu'à présent, on n'est parvenu à isoler ou à réduire de leurs combinaisons avec l'oxygène qu'un très-petit nombre de ces radicaux composés, parce que les moyens dont nous pouvons disposer réagissent en même temps sur l'union des éléments du ra-

dical et sur l'affinité du radical pour l'oxygène; de sorte que les principes constituants du radical sont, ou oxydés chacun à part, ou engagés dans des produits d'une composition différente et d'une stabilité plus grande. La pile électrique elle-même nous refuse dans ce cas ses services : ou bien elle n'exerce aucune action, ou elle produit aussi des combinaisons dans d'autres rapports. L'idée de pareils radicaux organiques ne serait qu'une simple conjecture, si l'on n'avait réussi à faire passer sans altération quelques-uns de ces radicaux de leur combinaison avec l'oxygène dans des combinaisons avec le soufre ou les corps halogènes, ou à produire des combinaisons de l'acide avec le chlorure au maximum du radical de l'acide, analogues à celles formées, comme nous l'avons vu plus haut, par les acides et les chlorides des radicaux simples. Mais par ces faits, l'idée de radicaux composés s'est élevée au-dessus d'une hypothèse probable. Elle offre le même degré de certitude que l'existence du fluor, considéré comme élément. Ce corps n'a pas encore été obtenu à l'état isolé; mais nous pouvons le faire passer à volonté d'une combinaison à l'autre, ce qui nous donne une certitude absolue de l'existence du corps simple appelé fluor.

Néanmoins, la théorie des radicaux composés, loin d'avoir été généralement admise, n'a été adoptée que par un très-petit nombre de chimistes. Cependant, dès 1817, j'ai divisé les acides, dans les différentes éditions de ce traité de chimie, en acides à radicaux simples et en acides à radicaux composés. La plupart des savants associent les principes constituants des oxydes organiques d'après des idées particulières qui souvent diffèrent beaucoup entre elles.

Ordinairement les radicaux composés renferment 2 ou 3 corps simples. Les exemples de radicaux à 4 corps élémentaires, que je citerai plus loin, occupent encore une place tout à fait isolée, et expriment peut-être un autre mode de composition, de sorte qu'on ne peut encore les invoquer comme des preuves certaines de l'existence de radicaux composés à 4 corps simples. Certes, nous ne pouvons déclarer à *priori* qu'il n'y a pas de radicaux contenant même un plus grand nombre de corps simples, mais, dans l'état actuel de la science, nous n'avons aucune raison pour en admettre l'existence.

Les corps simples qui d'ordinaire entrent comme parties constituantes dans les radicaux composés sont le carbone, l'hydro-

gène et le nitrogène. En outre, nous avons des exemples, quoique bien rares, de radicaux composés dans lesquels entre aussi du soufre ou de l'arsenic. Mais nous ignorons tout à fait si d'autres corps simples peuvent former des combinaisons analogues. Les échanges de corps halogènes contre l'hydrogène, qu'on est parvenu à produire dans ces derniers temps, semblent cependant indiquer que ces corps peuvent entrer aussi comme parties constituantes dans les radicaux composés. Mais comme nous avons vu précédemment que les corps halogènes se combinent à la fois avec l'oxygène et avec les corps simples, et que dans ces combinaisons les corps halogènes jouent certainement un autre rôle que celui d'élément d'un radical composé, il serait prématuré, du moins d'après l'état de nos connaissances actuelles, de regarder les combinaisons ainsi produites comme différentes des combinaisons qui prennent naissance quand le chlore s'unit (directement ou par échange contre un corps autre que l'hydrogène) à un corps simple et avec l'oxygène ; c'est-à-dire de les regarder comme autre chose qu'une combinaison d'un chlorure avec un oxyde. Quelques chimistes admettent que l'oxygène peut entrer aussi dans un radical composé, manière de voir analogue à celle qui consisterait à regarder l'acide sulfureux comme le radical de l'acide sulfurique, ou le suroxyde de manganèse comme le radical de l'oxyde manganique. Un oxyde ne saurait être un radical. D'après l'idée même attachée au mot *radical*, celui-ci signifie le corps qui, dans un corps oxydé, se trouve combiné avec l'oxygène.

La formation des radicaux composés repose sur l'opposition électrochimique des éléments réunis. Un radical est un corps composé de premier ordre, lorsqu'il ne contient que deux corps simples. Dans ce cas, il est ordinairement facile de juger lequel des deux constituants est l'élément électronégatif et lequel est l'élément électropositif. Mais quand trois éléments composent un radical, il n'est pas si facile de porter à ce sujet un jugement certain. Dans la plupart des cas, on devrait peut-être considérer ces radicaux comme des atomes composés d'ordres différents, dans lesquels, si le nitrogène, l'hydrogène et le carbone sont les trois corps simples, le carbone et l'hydrogène forment ensemble l'élément électropositif, tandis que le nitrogène est l'élément électronégatif ; ou bien ils résultent d'une combinaison de carbure d'hydrogène, soit avec du carbure de nitrogène, soit avec un corps

composé de nitrogène et d'hydrogène. Nous avons des radicaux composés qui résultent de l'union du cyanogène avec le soufre ou avec le sélénium, et que l'on peut obtenir presque directement à l'aide de ces corps. Ces radicaux consistent donc en un radical simple combiné avec un radical composé. Ainsi, le radical composé appelé cacodyle, qui renferme du carbone, de l'hydrogène et de l'arsenic, consiste évidemment en arséniure d'hydrogène combiné avec un autre radical, l'acétyle, et il est produit indirectement par la combinaison de ces deux radicaux. Un radical simple pouvant se combiner avec un radical composé, rien ne s'oppose à admettre que deux radicaux composés peuvent former par leur union un troisième radical composé. Mais nos études à cet égard ayant à peine commencé, nous ne pouvons que former des conjectures sur ce sujet.

Lorsqu'on cherche à étudier les propriétés de ces radicaux à l'état isolé, on rencontre des obstacles presque insurmontables. L'un de ces obstacles consiste dans l'état d'isomérisie, si fréquent dans la composition organique. On conçoit très-bien qu'un radical qui ne saurait être séparé de sa combinaison avec l'oxygène sans éprouver de décomposition puisse être produit par d'autres voies, mais l'identité de composition ne prouvant rien, elle ne peut servir à reconnaître un radical, parce que le corps obtenu peut être isomérique avec ce radical. Si donc on ne parvient pas à l'oxyder, soit seul, soit en dissolution avec un alcali, et à produire l'acide dont il paraît être le radical, rien ne prouve qu'il en soit réellement ainsi. Mais d'ordinaire la tendance de combinaison pour l'oxygène n'est pas mise en activité de cette manière, et si l'on a recours, pour opérer l'oxydation, à l'acide nitrique, aux acides du chlore, aux suroxydes des métaux et à d'autres corps semblables, il arrive que le radical est plus souvent décomposé par eux que transformé sans altération en un acide.

Un autre obstacle plus grave encore, parce qu'il rend impossible de déterminer par le calcul théorique la composition d'un radical, consiste en ce que dans la chimie organique on rencontre beaucoup plus souvent que dans la chimie inorganique le mode de combinaison que nous avons désigné sous le nom d'acide copulé, et qui a lieu très-fréquemment même entre des oxydes organiques dont les propriétés ne sont ni acides ni basiques. Quelque facile qu'il soit de reconnaître ce mode de combinaison quand le ra-

dical de l'acide est un corps qui n'entre jamais ou rarement dans des radicaux composés, il devient très-difficile et même impossible d'arriver à un résultat certain dès que l'acide et la copule renferment les mêmes corps élémentaires. Ainsi que je l'ai déjà dit en développant l'idée fondamentale des acides copulés, on a tout lieu de supposer qu'un pareil rapport existe quand l'acide d'un sel neutre contient 7 fois autant d'oxygène que la base, ou, ce qui revient au même, quand l'atome de l'acide renferme plus de 7 atomes d'oxygène, parce que les atomes d'oxygène de la copule étant ajoutés à ceux de l'acide, le nombre apparent total devient beaucoup plus considérable. Mais, d'une part, nous ne connaissons pas assez bien les lois qui régissent la composition organique pour affirmer que 7 atomes d'oxygène étant le plus grand nombre contenu dans un acide à radical simple, le même rapport devra se présenter aussi dans les acides à radical composé, quelque probabilité qu'il y ait du reste à l'admettre; d'une autre part, nous avons des exemples bien constatés d'acides copulés dans lesquels le nombre total des atomes d'oxygène de l'acide et de la copule ne s'élève pas même jusqu'à 7. L'acide oxamique en fournit un exemple propre à rendre claire notre pensée. Si l'oxamide n'avait pas encore été découverte, et que ses propriétés fussent inconnues, nous n'aurions aucune raison pour regarder cet acide comme un acide oxalique copulé. Nous regarderions les éléments de l'oxamide comme des parties intégrantes de l'acide, et nous aurions tout lieu de le considérer comme la combinaison d'un radical composé  $\equiv \text{C}^4\text{H}^4\text{N}^2$  avec 5 atomes d'oxygène. — Dans l'état actuel de nos connaissances sur la chimie organique, d'innombrables erreurs ne sauraient être évitées, et il peut nous arriver d'en commettre même pour des oxydes organiques, qui paraissent avoir la composition la plus simple et la plus claire.

Les radicaux composés qui contiennent deux corps élémentaires sont appelés *radicaux binaires*. Ils sont de deux espèces, savoir : composés de *carbone* et d'*hydrogène*, ou de *carbone* et de *nitrogène*; les premiers sont les plus nombreux de tous, tandis que le nombre des derniers est très-limité. Les radicaux qui renferment trois corps élémentaires reçoivent le nom de radicaux *ternaires*; ordinairement ils sont composés de *carbone*, d'*hydrogène* et de *nitrogène*; mais nous connaissons quelques exemples, quoique rares, de radicaux ternaires, composés de *carbone*, d'*hydrogène* et de *soufre*, ou de *car-*



*bone*, d'*hydrogène* et d'*arsenic*. Les *radicaux quaternaires* devront renfermer quatre corps élémentaires; le spécimen encore problématique que nous possédons d'un pareil radical est formé de *carbone*, d'*hydrogène*, de *nitrogène* et de *soufre*.

Pour distinguer dans la nomenclature les différentes espèces de radicaux composés les plus répandus, on ajoute aux noms des radicaux composés de carbone et d'hydrogène, la terminaison en *yle*, de  $\Sigma\lambda\gamma$  (matière). Cette terminaison n'est pas très-significative, mais elle a déjà été appliquée à un si grand nombre d'entre eux, qu'on ne pourrait la changer sans inconvénient. D'après cela, on a donné au radical de l'acide acétique le nom d'*acétyle*, et à celui de l'acide formique le nom de *formyle*. Les noms des radicaux composés de carbone et de nitrogène ont reçu la terminaison en *am*: *parabam*, *mellam*. Les radicaux qui résultent de la combinaison du carbone, de l'hydrogène et du nitrogène, reçoivent la terminaison en *ène*: ainsi, on appelle *lithène* le radical de l'acide urique, *indène* le radical du bleu d'indigo, et en partant de là on désigne leurs combinaisons oxygénées par les noms d'acide *lithénique*, d'oxyde *indénique*. Quant aux autres radicaux plus rares jusqu'à présent, ce serait sans doute trop se hâter que de les désigner par des terminaisons particulières.

Le nombre des acides à radical composé est si considérable qu'on ne saurait le déterminer, et chaque jour on en découvre de nouveaux. Ils appartiennent, à proprement parler, au domaine de la chimie organique. C'est pourquoi je ne citerai ici, comme exemples, qu'un petit nombre de ces acides, et parmi eux quelques-uns qui n'appartiennent pas à la chimie organique. Du reste je choisirai ceux dont la description est propre à répandre du jour sur la chimie inorganique, ou qui sont continuellement employés comme réactifs indispensables.

## I. Acides dont les radicaux sont composés de carbone et d'hydrogène.

### 1. Acide formique et formyle.

Cet acide a reçu le nom d'acide *formique* parce qu'il est contenu dans la liqueur acide que lancent les fourmis irritées. Le nom de *formyle* est tiré du mot latin *formica*, fourmi.

L'acide formique prend naissance quand on ajoute à 1 atome d'acide oxalique 1 équivalent ou 2 atomes d'hydrogène. J'ai dit, à l'article *Acide oxalique*, qu'en chauffant dans un vase distillatoire de l'acide oxalique cristallisé, c'est-à-dire ayant pour formule  $\text{H}^2\text{C}_2$ , on obtient du gaz acide carbonique et une quantité d'acide formique liquide égale environ à la moitié du poids de l'acide oxalique. Dans ce cas, deux atomes d'acide oxalique se partagent de telle manière entre les éléments de 1 atome d'eau, qu'un atome d'acide oxalique s'unit à l'oxygène et produit 2 atomes d'acide carbonique, tandis que l'autre atome se combine avec l'hydrogène, et donne avec lui 1 atome d'acide formique, qui reste en combinaison avec la totalité de l'eau non décomposée. Plus loin, nous verrons que l'acide formique est aussi produit par la décomposition de combinaisons cyanogénées. Cet acide est donc du petit nombre des acides à radical composé qui peuvent être obtenus par la voie inorganique.

De même que l'acide oxalique est un des derniers produits de la destruction que subissent les corps organiques à l'aide d'une chaleur modérée, lorsqu'on les fait fondre avec de l'hydrate potassique, l'acide formique est un des derniers produits qu'on obtient quand des corps organiques sont exposés à l'action destructive d'acides forts, qui, tels que l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique, n'oxydent pas par leur oxygène les éléments de ces corps. L'acide formique est alors produit en si grande quantité qu'on peut le préparer avantageusement par ce moyen.

D'après *Emmet*, on mêle dans une cornue des volumes égaux d'acide sulfurique, d'eau et de grains de seigle entiers (à la place de ceux-ci on peut employer une foule d'autres corps organiques), on chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il entre en ébullition, et on recueille l'eau qui passe. Au commencement de l'opération, il ne distille pour ainsi dire que de l'eau. Dès que l'on s'aperçoit que les grains de seigle noircissent, on cohobe le produit après y avoir ajouté une quantité d'eau pure telle que le tout soit égal à la portion d'eau employée en premier lieu. On fait alors distiller un volume de liquide égal à cette quantité d'eau: le produit est de l'acide formique concentré. On verse encore un pareil volume d'eau dans la cornue, on change de récipient, et on fait distiller de nouveau le même volume de liquide. Le produit consiste alors en acide formique plus faible, et se trouve, vers la fin,

souillé par de l'acide sulfureux. Dans la cornue reste de l'acide sulfurique, mêlé avec une substance noire analogue à l'humus, et contenant en combinaison de l'acide sulfurique.

*Doebereiner* a fait voir que l'acide sulfurique étendu, le sur-oxyde de manganèse et des substances organiques, chauffés ensemble, donnent beaucoup d'acide formique : c'est là-dessus qu'est basé le mode de préparation suivant, indiqué par *Liebig*. A cet effet, on mêle dans un alambic de cuivre 1 partie d'amidon, 4 parties de suroxyde de manganèse en poudre fine, et 4 parties d'eau; on chauffe la masse jusqu'à  $+40^{\circ}$ , et on y ajoute, en la remuant sans cesse, 4 parties d'acide sulfurique concentré, qu'on a soin de verser par petites portions. Il se produit une très-forte réaction, accompagnée d'un dégagement de gaz acide carbonique si violent que la masse monte facilement dans le récipient, quand le vase distillatoire est trop petit, ou qu'on a versé trop d'acide à la fois. Dès que tout l'acide sulfurique a été ajouté et que le boursoufflement cesse, on adapte le chapiteau, et on distille  $4\frac{1}{2}$  parties du mélange. Le produit ainsi obtenu est un liquide de 1,025 densité, et contient  $5\frac{1}{4}$  pour cent d'acide formique anhydre.

Lorsqu'il s'agit de préparer de l'acide formique en moindre quantité, par exemple, dans une cornue de verre, on prend, d'après *Liebig*, 10 parties d'amidon, 37 parties de suroxyde de manganèse, 30 parties d'eau, et 30 parties d'acide sulfurique, mélange qui ne doit pas occuper plus du dixième de la cornue, sans quoi il passe, en se boursoufflant, dans le récipient. On fait distiller au bain de sable  $33\frac{1}{2}$  parties de liquide; le produit a une densité de 1,042, et contient  $7\frac{1}{2}$  pour cent d'acide formique anhydre.

Dans les premiers temps qui suivirent la découverte de l'acide formique, on le préparait souvent à l'aide de fourmis, par un procédé abandonné aujourd'hui, que je citerai dans la chimie animale.

L'acide formique obtenu par tous ces procédés doit être considéré comme un produit brut, ayant besoin d'être purifié et concentré. A cet effet, on le sature à chaud avec de l'oxyde plombique en poudre fine, ou mieux encore avec du carbonate plombique, et on filtre la liqueur bouillante. Par le refroidissement, il se dépose du formiate plombique, et en évaporant la solution décantée, on en obtient encore davantage. Le sel ainsi préparé doit être redissous et soumis à des cristallisations réitérées.

Pour préparer l'acide formique le plus concentré possible, on procède, d'après les indications de *Liebig*, comme il suit : Les cristaux sont grossièrement concassés, et séchés au bain d'huile, à une température de  $+ 130^{\circ}$ , jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus d'humidité. On introduit alors le sel dans un tube de verre un peu large, qui porte à l'une de ses extrémités un tube de verre plus étroit, recourbé à angle droit près de la soudure. Pour empêcher que le sel ne tombe dans ce dernier tube, on place dans le tube plus large, à l'endroit de la soudure, un morceau d'asbeste qu'on a préalablement fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, puis rougir au feu. Tout étant ainsi disposé, on remplit de sel le tube plus large, et on ferme l'extrémité ouverte avec un bouchon muni d'un tube de verre. Le tube plus large est assujéti dans une position horizontale, de manière que la branche recourbée du tube plus étroit se trouve dans une position verticale. Par le tube adapté au bouchon qui ferme l'extrémité opposée, on fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique qui a traversé auparavant un long tube de verre rempli de morceaux de chlorure calcique fondu. Le gaz décompose le formiate plombique; l'hydrogène s'oxyde et se convertit en eau, aux dépens de l'oxyde plombique, tandis que le plomb se combine avec le soufre, et produit ainsi un sulfure noir. L'acide formique séparé de l'oxyde plombique se combine avec l'eau nouvellement formée, de sorte qu'on obtient un mélange d'acide formique aqueux et de sulfure de plomb. Si le courant de gaz sulfide hydrique arrive lentement, la décomposition se propage peu à peu dans la masse, et on voit le volume du sulfure augmenter graduellement, sans qu'il sorte de gaz du tube recourbé. Dès que le sel contenu dans le tube horizontal est devenu noir jusque près du point où se trouve l'asbeste, on place un flacon sec sous le tube recourbé, de manière que celui-ci y descende jusqu'à la moitié. En chauffant alors doucement le tube horizontal, l'acide formique se volatilise, et se dirige, continuellement poussé par le gaz sulfide hydrique, vers l'extrémité ouverte, où il se condense, pour s'écouler par la branche recourbée et se rassembler dans le flacon. La température ne doit pas dépasser  $+ 100^{\circ}$ , car si elle s'élevait davantage, l'acide pourrait réagir sur le sulfure de plomb, en donnant naissance, suivant *Liebig*, à de l'acide sulfureux. Il convient donc de disposer le tube, dès le commencement, de manière à pouvoir être entouré d'un bain d'eau

que l'on chauffe. Dès que l'eau y est arrivée à l'ébullition, tout l'acide est distillé. — Peut-être atteindrait-on mieux encore le but en plaçant le tube dès le commencement dans un bain d'eau, maintenu pendant toute l'opération à une température de  $+80^{\circ}$ ; on prévient ainsi toute réaction de l'acide sur le sulfure de plomb, et la majeure partie de l'acide pourrait être obtenue sans être souillée de gaz sulfide hydrique.

L'acide formique préparé par ce moyen contient en dissolution un peu de gaz sulfide hydrique, dont on le débarrasse en le faisant bouillir rapidement, après quoi l'on bouche le flacon qui le renferme.

Si l'on n'a pas besoin d'acide formique aussi concentré, on distille 18 parties de formiate plombique réduit en poudre fine avec 6 parties d'acide sulfurique préalablement mêlé avec 1 partie d'eau ou avec la quantité nécessaire à la production d'un acide contenant 2 atomes d'eau. Si, pour décomposer le sel plombique, on emploie  $\text{H}^3\text{S}$ , on obtient la combinaison de 1 atome d'acide formique avec 3 atomes d'eau.

L'acide formique au plus haut degré de concentration et ne contenant que 1 atome d'eau a été préparé pour la première fois par *Liebig*. D'après les observations de ce chimiste, cet acide jouit des propriétés suivantes : C'est un liquide incolore, légèrement fumant à l'air, d'une odeur acide pénétrante, semblable à celle des fourmis irritées, et d'une saveur caustique. Au-dessous de zéro, il cristallise en lames brillantes. A l'état liquide, sa densité est  $\approx 1,2353$ . Son point d'ébullition est  $+100^{\circ}$  sous une pression de  $0^m,761$ . Sa vapeur est inflammable, et brûle avec une flamme bleue. Appliqué sur la peau, cet acide produit rapidement des ampoules avec une inflammation autour du point attaqué. Il condense l'humidité de l'air. L'acide qui contient 2 atomes d'eau est semblable au précédent, mais il ne fume pas à l'air et ne cristallise pas même à  $-15^{\circ}$ . Sa densité est  $\approx 1,1104$ , et son point d'ébullition  $\approx +106^{\circ}$ . Il est aussi caustique que l'acide à 1 atome d'eau. Étendu de beaucoup d'eau, il a une saveur analogue à celle du vinaigre.

Si l'on mêle l'acide formique concentré avec plusieurs fois son poids d'acide sulfurique concentré, il est décomposé; il se dégage du gaz  $\text{O}^2$  carbonique, et l'acide sulfurique se combine, non-seulement avec l'eau basique de l'acide formique, mais aussi avec l'eau formée des dépens de 2 atomes d'hydrogène et de 1 atome

d'oxygène de l'acide. Les oxydes métalliques qui abandonnent facilement leur oxygène, par exemple, les oxydes d'or, d'argent et de mercure, ainsi que leurs sels, décomposent l'acide formique à l'aide d'une douce chaleur; l'oxyde est réduit à l'état métallique, le carbone de l'acide s'oxyde et se transforme en acide carbonique, qui se dégage avec effervescence, et l'hydrogène se convertit en eau, qui reste dans la liqueur. Quelquefois on se sert de cette propriété de l'acide formique pour séparer ces métaux d'autres métaux qui ne sont pas réduits par l'acide. Il arrive souvent que l'acide formique se trouve mêlé d'acide acétique, et cela a lieu toutes les fois qu'on sature l'acide formique brut par une autre base que l'oxyde plombique, pour le concentrer ensuite en distillant le sel avec de l'acide sulfurique. L'acide acétique est presque toujours produit simultanément avec l'acide formique; en saturant les acides par l'oxyde plombique, il est facile de les séparer, car le formiate plombique est très-peu soluble, comparativement à l'acétate. Lorsqu'au contraire on emploie pour la saturation un alcali, il n'est pas possible de séparer les sels. On reconnaît la présence de l'acide acétique dans l'acide formique en faisant digérer l'acide étendu avec de l'oxyde mercurique, qui détruit l'acide formique avec dégagement de gaz acide carbonique et réduction de l'oxyde mercurique. Dès qu'il ne se forme plus d'acide carbonique, on filtre la liqueur chaude, qui donne par le refroidissement, ou après avoir été évaporée, de l'acétate mercurique. En général, l'acide formique réduit les sels contenant des oxydes en *ique* à l'état de sels à oxydes en *eux*; même le chlorure mercurique est ainsi réduit, avec dégagement de gaz acide carbonique, à l'état de chlorure mercurieux qui se précipite.

L'acide formique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	32,469	2
Hydrogène.....	2,697	2
Oxygène.....	64,834	3

Son poids atomique est = 46,72; et sa formule =  $C^2H^2+3O$ . Si l'on désigne  $C^2H^2$  par Fo, le symbole de l'acide est =  $\overline{F}o$ . Pour les acides organiques, on emploie quelquefois d'autres signes, qui consistent dans l'initiale du nom avec ou sans une lettre distinctive, et avec une ligne transversale placée au-dessus de l'initiale: par exemple,  $\overline{F}o$ . Pour aider la mémoire du lecteur, on place quelquefois devant le symbole des nombres dont le plus élevé indique

le nombre d'atomes du carbone, le second ceux de l'hydrogène, et le troisième ceux du nitrogène. D'après ce principe, le symbole de l'acide formique est  $\equiv \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{Fo}$ . La capacité de saturation de cet acide est égale à  $\frac{1}{3}$  de son oxygène, ou  $\equiv 21,611$ . C'est un des plus forts acides à radical composé.

L'acide formique est depuis longtemps connu des chimistes sous le nom d'*acidum formicarum*, mais on le regardait presque toujours comme une variété de l'acide contenu dans le vinaigre, c'est-à-dire de l'acide acétique. En 1777, *J. Afzelius* fit voir que plusieurs sels que cet acide forme différaient de ceux produits par l'acide acétique, d'où il conclut qu'il constituait un acide particulier. Plus tard, cette opinion fut confirmée par *Richter* et *Suersen*. Ensuite *Fourcroy* chercha à démontrer que l'acide formique n'est que de l'acide acétique mêlé avec une huile volatile provenant des fourmis, assertion qui fut parfaitement réfutée en 1807 par *Gehlen*.

En médecine, on emploie un esprit connu sous le nom de *spiritus formicarum*, qui renferme de l'acide formique et s'obtient par la distillation des fourmis; dans quelques ménages, on se sert, sous le nom de vinaigre de fourmis, d'une eau rendue acide par des fourmis qu'on y a fait macérer.

Le *formyle* ou radical de l'acide formique n'a pu être isolé jusqu'à présent. Nous n'en connaissons guère que la composition. Il est composé de:

	Centièmes,	Atomes.
Carbone.....	92,33	2
Hydrogène.....	7,67	2

Son poids atomique est  $\equiv 162,72$ ; sa formule  $\equiv \text{C}^2\text{H}^2$  ou  $\text{Fo}$ . A l'aide de la densité des combinaisons que forme l'acide formique avec l'oxyde éthylique et l'oxyde méthylique, et qui seront décrites dans la chimie végétale, on trouve par le calcul que la densité de l'acide formique anhydre et gazeux est  $\equiv 2,5571$ , et que 2 volumes de cet acide renferment 3 volumes d'oxygène et correspondent par conséquent à 1 atome d'acide. On voit par là que le formyle à l'état de gaz doit contenir 2 volumes de carbone gazeux et deux volumes de gaz hydrogène, réduits par la condensation de 4 volumes à 1 ou à 2 volumes. La dernière condensation est la plus ordinaire, et exprime le vrai rapport, ainsi que nous le reconnaitrons en examinant les combinaisons du formyle avec le chlore; la densité du formyle gazeiforme est, d'après cela,

$\equiv 0,89928$ , et 1 volume d'acide formique gazeiforme renferme 1 volume de formyle gazeux et  $1 \frac{1}{2}$  volume de gaz oxygène. Ces vues théoriques n'ont pu être vérifiées par des pesées directes ; elles auraient, par conséquent, peu de valeur, si elles ne pouvaient conduire à découvrir et à reconnaître le formyle à l'état isolé. Ainsi, *Edmond Davy* a découvert un produit gazeiforme composé d'un égal nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, et qui a déjà été décrit p. 248, à l'article *Combinaisons du carbone avec l'hydrogène*. Ce composé a la densité que nous venons d'attribuer au formyle, mais on n'a pas cherché à constater par l'expérience s'il se transforme, par oxydation, en acide formique. On ignore donc si c'est du formyle ou seulement un corps isomérique avec lui. — On ne connaît aucun autre degré d'oxygénation du formyle que l'acide formique.

*Sulfide formique*. Ce composé a été décrit par *Bouchardat*. On l'obtient en mêlant 1 partie d'iodide formique, qui va être décrit un peu plus loin, dans une cornue, avec 3 parties de sulfure mercurique (cinabre) réduit en poudre impalpable, et en distillant le tout à l'aide d'une douce chaleur. L'iode se combine avec le mercure, et le transforme en iodide, tandis que le soufre s'unit au formyle et donne naissance à une combinaison qui passe sous forme liquide dans le récipient. L'iodide mercurique, moins volatil, se sublime en partie sous forme de cristaux jaunes qui se déposent dans le col de la cornue.

Le sulfide formique est un liquide jaune, d'une consistance oléagineuse, d'une odeur hépatique et aromatique, et d'une saveur douceâtre, éthérée. Mêlé avec de l'acide sulfurique, il tombe au fond de ce liquide. Il est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther. L'hydrate potassique le décompose en formiate potassique et en sulfure de potassium ; 1 atome de sulfide formique donne, avec 4 atomes de potasse, 1 atome de formiate et 3 atomes de sulfure. On n'a pas examiné s'il ne produit pas, avec les sulfobases, des sulfosels. Il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Formyle.....	21,24	1
Soufre.....	78,76	3

Son poids atomique est  $\equiv 766,10$  ; et sa formule  $\equiv \text{C}^2\text{H}^2\text{S}^3$  ou  $\overset{333}{\text{Fo}}$ .

*Combinaison du formyle avec le chlore*. Quand l'alcool, l'éther,



l'esprit ligneux et diverses espèces d'éther qui contiennent des acides, sont exposés à l'action du gaz chlore, on obtient différentes combinaisons du chlore avec des radicaux composés, et plusieurs de ces combinaisons renferment du formyle. On a produit de cette manière les combinaisons de 1 atome de formyle avec 1, 2 et 3 équivalents de chlore, ainsi que des combinaisons de l'acide formique avec les chlorures et chlorides de formyle.

Le *chlorure formique* a été découvert par *Regnault*. On l'obtient en dissolvant le chlorure acétique, dont il sera parlé plus bas (à l'article *Acide acétique*), dans de l'alcool contenant de l'hydrate potassique. Il se forme du chlorure potassique, et quand ce sel s'est déposé, on chauffe la liqueur claire dans un appareil distillatoire. Le chlorure formique distille avant que la liqueur soit arrivée au point d'ébullition de l'alcool. Le chlorure formique est un liquide oléagineux plus pesant que l'eau, dont le point d'ébullition est entre  $+ 30^{\circ}$  et  $+ 40^{\circ}$ . A l'état de gaz, sa densité, déterminée par l'expérience, est  $= 3,321$ . Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. L'hydrate potassique ne le décompose pas. *Laurent* a obtenu le chlorure formique en faisant agir le chlore sur l'acétate méthylique; mais ce procédé est plus compliqué que le précédent, et ne donne pas toujours le même résultat. Le chlorure formique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	24,817	2
Hydrogène.....	2,061	2
Chlore.....	73,122	2

Son poids atomique est  $= 605,68$ ; sa formule  $= \text{FoCl}$ . A l'état de gaz, il est composé de 1 volume de formyle gazeux, et de 1 volume de gaz chlore, le tout condensé en 1 volume; sa densité, calculée d'après cela, est de 3,33962.

Voici comment on peut se rendre compte de la formation du chlorure formique aux dépens du chlorure acétique et sous l'influence de la potasse dissoute dans l'alcool. 1 atome de chlorure acétique est formé de  $4\text{C} + 6\text{H} + 6\text{Cl}$ ; 1 atome de potasse se combine avec 2 atomes de chlore, et abandonne son atome d'oxygène, qui se convertit en eau, en s'unissant à 2 atomes d'hydrogène; il reste alors  $4\text{C} + 4\text{H} + 4\text{Cl}$ , ou 2 atomes de chlorure formique. L'action qu'exerce la potasse sur le chlorure acétique est si violente qu'il se dégage de la chaleur.

*Chlorure formique et aci-chloride carbonique.* Ce composé a été découvert par *Liebig*, qui lui a donné le nom vulgaire de *chloral*, parce qu'il est produit par l'action du chlore sur l'alcool. Le nombre relatif de ses atomes élémentaires a été déterminé par *Dumas*.

Pour obtenir ce composé, on procède de la manière suivante : On fait dégager du gaz chlore d'un appareil très-spacieux, parce que le dégagement de gaz a besoin d'être continué longtemps, de sorte qu'on est obligé d'ajouter peu à peu une grande quantité d'acide chlorhydrique. Pour dépouiller le gaz de l'eau et de l'acide qu'il entraîne, on le refroidit d'abord dans un vase intermédiaire, qui consiste en un long tube, puis on le dirige sur du chlorure calcique fondu, et on le fait arriver dans de l'alcool anhydre, contenu dans un petit matras ou dans une cornue où il peut être chauffé. Le gaz acide chlorhydrique qui se forme est conduit dans une cheminée qui tire bien ou dans l'air libre; la quantité en devient si grande que l'opération ne saurait être achevée sans cette précaution. Le gaz chlore est facilement absorbé par l'alcool, et on le fait affluer aussi rapidement que possible. Dès que l'alcool commence à devenir jaune, on l'expose à l'action d'une douce chaleur qui fait disparaître la couleur et occasionne un dégagement abondant de gaz acide chlorhydrique. On continue de diriger dans l'alcool un courant rapide de chlore gazeux, et on élève graduellement la température pour favoriser l'absorption. Dès que le chlore n'est plus absorbé par la liqueur, quoique celle-ci soit presque bouillante, l'opération est terminée. Pour décomposer de cette manière 200 grammes d'alcool, il est nécessaire que le courant rapide de chlore continue d'arriver pendant douze heures. La liqueur qui reste est mêlée avec 2 à 3 fois son volume d'acide sulfurique concentré et distillée à une chaleur modérée. Dès que le mélange a atteint une certaine température, le chloral s'assemble à la surface, sous la forme d'un liquide incolore et oléagineux. On interrompt la distillation avant que ce liquide ait entièrement passé dans le récipient. L'acide sulfurique sert à retenir de l'alcool et peut-être aussi de l'eau qui s'y trouve mêlée. On introduit le produit de la distillation dans un vase approprié, dans lequel plonge un thermomètre; on le porte à l'ébullition, et quand le point d'ébullition s'est élevé jusqu'à  $+94^{\circ}$  ou  $+95^{\circ}$ , on retire l'appareil du feu. De cette manière on expulse l'éther que le produit peut contenir. On le mêle ensuite avec de l'acide sulfurique

parfaitement concentré et ne contenant point d'eau en excès, et on le distille de nouveau. Par cette opération, l'alcool qui y était resté se trouve converti en éther; on chauffe encore jusqu'à  $+94^{\circ}$ , et on rectifie le produit sur de la chaux anhydre et réduite en poudre fine, en se servant, à cet effet, d'hydrate calcique privé d'eau par la calcination. Par ce moyen, les dernières traces d'acide chlorhydrique se trouvent enlevées. Toutefois, il est nécessaire d'éviter l'emploi d'un excès de chaux, sans quoi il pourrait arriver qu'après avoir distillé presque à sec, la chaux décomposât le chloral gazeux avec dégagement de lumière, réaction par laquelle il se mêlerait à la liqueur distillée un produit volatil de nature tout à fait différente.

Le chloral est un liquide incolore, assez fluide, d'une odeur piquante, désagréable, qui provoque le larmolement. Il produit sur la langue la sensation d'un corps gras, suivie d'une saveur caustique. Il est gras au toucher, et produit sur le papier une tache qui disparaît bientôt. Sa densité est  $= 1,502$  à  $+10^{\circ}$ . Il entre en ébullition à  $+94^{\circ}$ . *Dumas* a trouvé que la densité du chloral gazeux est de 4,988 à 5,13. Lorsqu'on chauffe doucement de la chaux dans une atmosphère de chloral gazeux, celui-ci est absorbé avec dégagement de lumière et en laissant un résidu de gaz oxyde carbonique, tandis que la chaux est transformée en chlorure calcique, noirci par un léger dépôt de charbon. En même temps, il se forme une petite portion d'eau qui est retenue par le chlorure calcique. Le chloral est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il dissout le soufre, le phosphore et l'iode, sans que sa composition soit altérée par ces corps.

Il forme avec l'eau une combinaison chimique. Lorsqu'on le mêle avec très-peu d'eau, il s'y dissout avec dégagement de chaleur. Après quelques instants, la solution se prend en une masse d'aiguilles blanches, demi-transparentes, qui sont composées de 1 atome de chloral et de 2 atomes d'eau. Ces cristaux se dissolvent dans une plus grande quantité d'eau, et si l'on évapore la solution dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, l'hydrate se dépose sous forme de grands cristaux rhomboïdes. Une fois combiné avec de l'eau, le chloral ne l'abandonne plus, mais distille avec elle sans altération. La solution aqueuse a l'odeur et la saveur du chloral, ne rougit point le papier de tournesol, ne précipite pas le nitrate argentique et n'éprouve aucun

changement de la part de l'oxyde mercurique. L'hydrate potassique, au contraire, la décompose, en donnant naissance à du chlorure formique, qui se dépose en laissant du formiate et du chlorure potassiques dans la liqueur.

Le chloral a pour composition :

Centièmes.	Atomes.		Centièmes.
Carbone. . . 16,322 . . . .	4	Chlorure formique. . . . = 2C + 2H + 2Cl	32,884
Hydrogène. . 0,678 . . . .	2	Acid-chlorure carbonique = 2C + 4Cl + 2O	67,116
Chlore. . . . 72,136 . . . .	6		
Oxygène. . . 10,864 . . . .	2	= 4C + 2H + 6Cl + 2O	

Son poids atomique est = 1840,91; formule, =  $\text{FoCl} + (\text{CG}^2 + \text{C})$ . Il est composé, à l'état gazeux, de 1 volume de chlorure formique et de 2 volumes d'acid-chlorure carbonique, le tout condensé en 2 volumes; sa densité, calculée d'après cette donnée, est = 5,0778, nombre intermédiaire entre ceux obtenus par *Dumas*.

On peut aussi le considérer comme une combinaison de 1 atome de chlorure formique et de 1 atome de  $\text{C}^2$  ou de ce même oxyde que dans l'oxamide on suppose être combiné avec l'amide, et on arrive pour le composé gazeux à la même densité, en prenant pour base du calcul 1 volume de chlorure formique (dont la densité sera indiquée plus loin) et 1 volume de gaz oxyde carbonique condensés de 2 à 1 volume. Il n'est pas possible de dire avec quelque certitude quelle est l'explication exacte. La première me paraît s'accorder mieux que la dernière avec les méthodes de combinaison ordinaires.

La décomposition du chloral par la potasse s'explique de la même manière dans l'un et l'autre cas. Aux éléments du chloral s'ajoute 1 atome d'eau, d'où résulte 1 atome de chlorure formique et 1 atome d'acide formique, et ce dernier s'unit à la potasse; mais comme le chlorure formique est à son tour décomposé par l'alcali et converti en chlorure et en formiate potassiques, les produits de cette décomposition, qui toutefois s'opère lentement, se mêlent à ceux du chlorate.

Quand on conserve le chloral, ses parties constituantes subissent une transposition, par suite de laquelle un corps isomérique doué de propriétés tout autres prend naissance. Le chloral se prend peu à peu en une masse blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, qui est convertie par la distillation en chloral, mais repasse en peu de temps à l'état solide, isomérique. On obtient ce corps très-promptement quand, en préparant le chloral, on se sert, pour

séparer celui-ci, d'un acide sulfurique un peu étendu. Le chloral qui se dépose se solidifie alors très-prompement, et lorsqu'on le lave avec de l'alcool mêlé d'eau, il se réduit en une poudre blanche qui est grasse au toucher et répand une odeur éthérée, due probablement à un mélange d'éther. Cette poudre est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle est décomposée par l'acide nitrique, qui oxyde ses parties constituantes, avec dégagement de gaz oxyde nitrique. Une solution de potasse caustique réagit sur elle comme sur le chloral; mais lorsqu'on la fait fondre avec de l'hydrate potassique sec, on obtient, d'après *Liebig*, une masse brune dont la nature n'a pas encore été examinée.

Sous l'influence de l'air et de l'humidité qu'il contient, le chloral solidifié subit une altération; il acquiert la propriété de rougir le papier de tournesol et offre une composition un peu différente. Ajoutons cependant que les analyses auxquelles on l'a soumis dans cet état ont donné des résultats variables.

*Chloride formeux.* Ce corps a été découvert par *Laurent*. On l'obtient en faisant arriver du gaz chlore dans du chlorure élaylique (combinaison du gaz oléfiant avec le chlore) jusqu'à ce qu'il ne se développe plus de gaz acide chlorhydrique, et chauffant doucement le liquide vers la fin de l'opération. Si le dégagement de chlore est continué trop longtemps, des parties cristallines commencent à se montrer, qui sont du chlorure carbonique. Le chlorure élaylique est  $=C^2H^4 + Cl$ , et le changement produit consiste en ce que le chlore lui enlève 2 atomes d'hydrogène et les remplace par 2 atomes de chlore, d'où résulte un composé  $=C^2H^2 + 2Cl$  ou  $CoCl^2$ . On lave le nouveau composé avec de l'eau pour le débarrasser de l'acide chlorhydrique, on le sèche, et on le distille sur du mercure, qui enlève un peu de chlore dissous. D'après le mode de préparation employé, il peut y avoir dans ce corps ou du chlorure élaylique non décomposé, ou du chlorure carbonique nouvellement produit; il convient donc de partager la distillation en trois périodes. Dès qu'un tiers du liquide a passé, on change de récipient, puis on recueille un second tiers et on remplace encore le récipient par un autre. La première portion contiendra du chlorure élaylique, et la dernière du chlorure carbonique; celle obtenue en second lieu doit être pure.

*Regnault* prépare ce chlorure de la manière suivante: On fait arriver du gaz chlore dans du chlorure acétique jusqu'à ce qu'il ne

se dégage plus d'acide chlorhydrique. On doit mettre l'appareil à l'abri de la lumière directe du soleil, qui déterminerait une formation de chlorure carboné. Le produit est lavé avec de l'eau et distillé sur du mercure. 1 atome de chlorure acétique, qui perd 2 atomes d'hydrogène et reçoit 2 atomes de chlore, donne naissance à 2 atomes de chlorure formé.

C'est un liquide incolore, oléagineux, qui, d'après *Regnault*, a une densité de 1,576. Son point d'ébullition est à 135°, et à l'état de gaz sa densité est de 5,796. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. D'après *Regnault*, il est décomposé par une solution d'hydrate potassique, et donne alors naissance à du chlorure potassique et à un corps liquide oléagineux, qui n'a pas encore été examiné. D'après *Laurent*, il donne, quand on le mêle avec des morceaux d'hydrate potassique, un corps volatil d'une odeur extrêmement piquante, qui attaque les organes olfactifs aussi fortement que le fait l'ammoniaque caustique; mais ce corps volatil n'a pas non plus été étudié.

Le chlorure formé a pour composition :

	Centièmes,	Atomes,
Carbone.....	14,385	2
Hydrogène.....	1,191	2
Chlore.....	84,444	4

Son poids atomique est = 1048,622; sa formule, =  $\text{FoCl}_2$ . A l'état de gaz, il contient 1 volume de formyle gazeux et 2 volumes de chlore, le tout condensé en 1 volume, et pèse, d'après le calcul, 5,78.

*Parachlorure formé.* Nous retrouvons dans les radicaux composés la propriété de former avec le chlore des combinaisons isomériques, propriété que nous a déjà présentée le cyanogène. Le chlorure dont il s'agit en ce moment a été découvert par *Regnault*; il s'obtient, à l'aide du parachlorure acétique, de la même manière que le chlorure formé, au moyen du chlorure acétique.

C'est un liquide incolore, oléagineux, doué d'une odeur éthérée. Sa densité est = 1,53, et son point d'ébullition + 102°, par conséquent de 23° moins élevé que celui du composé précédent. Sa densité, sous forme de gaz, est égale à celle du chlorure précédent. La potasse caustique le décompose très-difficilement, et avec formation d'une petite quantité de chlorure potassique; les autres produits n'ont pas été examinés.

Le chlorure formé a été découvert par *Liebig*, mais sa com-

position a été déterminée par *Dumas*, qui, par rapport au formyle qu'il y trouva, lui donna le nom de *chloroforme*. On peut le préparer de différentes manières, et dans plusieurs cas on l'obtient comme produit secondaire. Le meilleur mode de préparation et le plus facile à exécuter est le suivant : On mêle 1 partie d'hydrate calcique (chaux éteinte) avec 24 parties d'eau, et on y fait arriver un courant de gaz chlore, jusqu'à ce que la chaux soit parfaitement saturée. On enlève l'excès de chlorure contenu dans la liqueur par une faible portion d'hydrate calcique, qui rend la liqueur alcaline. Dès qu'elle s'est éclaircie, on la décante, on la mêle avec 1 partie d'alcool, et on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures; puis on le distille dans une cornue d'une certaine capacité, parce qu'il se forme un peu d'écume pendant l'ébullition. La cornue n'est remplie qu'à moitié ou aux deux tiers au plus. Pendant la distillation, il passe du chlorure formique dissous dans l'alcool. On continue de distiller le liquide jusqu'à ce qu'il ne se condense que de l'eau, ce que l'on reconnaît facilement à ce que l'eau trouble le produit contenu dans le récipient. On mêle alors ce produit avec de plus grandes portions d'eau, jusqu'à ce que le liquide ne précipite plus rien. Le précipité se rassemble sous forme de gouttes, que l'on lave pour les débarrasser du mélange alcoolique, et que l'on distille de nouveau après les avoir mêlées dans une cornue avec de l'acide sulfurique concentré. L'acide sulfurique retient l'eau, et détruit les autres produits qui ont pu se former sous l'influence qu'exerce l'hypochlorite calcique sur l'alcool.

D'après *Bouquet*, le chlorure formique s'obtient également à peu de frais et en grande quantité lorsqu'on mêle de l'acétate et de l'hypochlorite calciques à l'état sec, qu'on distille le mélange, et qu'on rectifie le produit avec de l'acide sulfurique concentré, après l'avoir lavé à l'eau.

Le chlorure formique est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, agréable, et d'une saveur douceâtre. Sa densité est de 1,480 à + 18°. Son point d'ébullition est = + 60°,8; mais sous l'eau il bout à + 57°3. Sa densité à l'état gazeux est, d'après *Dumas*, = 4,192. Lorsqu'on le tient dans la flamme d'une bougie, il brûle difficilement, avec une flamme verdâtre qui s'éteint dès qu'on le retire de la flamme. Si on le fait passer sous forme de gaz à travers un tube chauffé au rouge, il se décompose et donne du gaz acide

chlorhydrique et du chlorure carboné, qui se dégagent, et du charbon, qui se dépose sur la paroi intérieure du tube. Il ne se décompose pas quand on le fait bouillir avec du potassium, de l'hydrate potassique sec ou de l'acide sulfurique concentré. Par le gaz chlore il est converti, sous l'influence directe des rayons solaires, en chlorure carboné et en acide chlorhydrique. La potasse dissoute dans l'eau le décompose difficilement; mais la réaction a lieu sur-le-champ lorsqu'on dissout le chlorure dans l'alcool, et qu'on ajoute de l'hydrate potassique à la solution. Il donne alors 1 atome de gaz formiate potassique et 3 atomes de chlorure potassique, résultat conforme à sa composition, qui est analogue à celle de l'acide formique.

Le chlorure formique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	10,08	2
Hydrogène.....	0,84	2
Chlore.....	89,08	6

Son poids atomique est = 1490,68; sa formule =  $\text{FoCl}^3$ . Il est composé, à l'état gazeux, de 1 volume de formyle gazeiforme et de 3 volumes de gaz chlore, condensés de 4 à 2 volumes; sa densité, calculée d'après cela, est de 4,1094.

L'aci-bichlorure formique a été découvert et décrit par *Regnault*. On l'obtient en mêlant de l'oxyde méthylique gazeux (de l'éther ligneux gazeiforme) avec un volume égal de chlore, et exposant le mélange à la lumière du jour, avec la précaution d'éviter les rayons directs du soleil, qui le font détoner : cet effet est également produit quand la lumière du jour est très-intense. Les gaz se condensent en un liquide très-mobile, dont les propriétés et la composition ne seront décrites qu'à l'article oxyde méthylique. Au-dessus de ce liquide se trouve le gaz acide chlorhydrique qui s'est formé; on le chasse du vase par du chlore gazeux, et on laisse le liquide à la lumière du jour tant que le chlore réagit sur lui, ayant toujours soin de le mettre à l'abri des rayons solaires; ensuite on lave le produit avec de l'eau, et on le distille sur un peu de mercure pour le débarrasser du gaz chlore absorbé et libre.

L'aci-bichlorure formique est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur piquante. Sa densité est de 1,606 à + 20°. Il entre en ébullition à + 130°. A l'état de gaz, il a une densité égale à 6,367. Par l'action du chlore et sous l'influence directe du soleil, il est



COMBINAISONS DU FORMYLE AVEC LE BRÔME. 659

transformé en aci-trichloride carbonique. Il est composé de :

Centièmes.	Atomes.		Centièmes,
Carbone...	13,087 ... 6	1 at. d'acide formique... = 2C+2H	+30 13,435
Hydrogène.	1,086 ... 6	2 at. de chlorure formique = 4C+4H+12Cl	86,565
Chlore...	77,116 ... 12		
Oxygène...	8,711 ... 3		
			= 60+6H+12Cl+3O

Poids atomique = 3444,6; formule =  $\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\text{O} + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\text{OCl}^{\cdot}$ . Pour vérifier sa composition sous la forme gazeuse, on doit se rappeler que 1 volume d'acide formique renferme 1 volume de formyle, tandis que 1 volume de chlorure formique ne contient que  $\frac{1}{2}$  volume de formyle, et que, par conséquent, un volume du premier, et 2 volumes du dernier, sont réciproquement des équivalents. 1 volume d'acide formique et 4 volumes de chlorure formique s'étant condensés de 5 à 3 volumes, on arrive, par le calcul, à la densité de 6,3316, de sorte que le gaz composé contient, d'une manière toute normale,  $\frac{1}{3}$  d'acide et  $\frac{2}{3}$  de chlorure formique, tous deux à l'état de gaz.

*Combinaisons du formyle avec le brôme.* Le brôme exerce sur l'alcool et les éthers la même action que le chlore, et produit avec eux des combinaisons qui correspondent à celles que nous venons de décrire, mais qui n'ont pas encore été étudiées avec le même soin; et c'est pourquoi on n'en connaît qu'un petit nombre.

*Bromure formique et aci-bromure carbonique, bromal.* Il a été obtenu pour la première fois et décrit par *Loewig*, qui a indiqué, pour le préparer, le procédé suivant : On prend une cornue tubulée, et on y adapte hermétiquement un récipient tubulé, muni d'un tube propre à conduire les gaz. On verse dans la cornue, qui doit être entourée d'un mélange réfrigérant, 1 partie d'alcool anhydre, et l'on y ajoute du brôme anhydre, qu'on met par petites portions. Les deux corps mis en contact s'échauffent fortement; aussi est-on obligé de refroidir extérieurement le vase dans lequel on opère le mélange. Dès que l'on s'aperçoit qu'une nouvelle addition de brôme ne produit plus de chaleur, on retire la cornue du mélange réfrigérant, et on continue d'ajouter de petites portions de brôme, en agitant le mélange, jusqu'à ce qu'on ait ainsi employé 13,8 parties de brôme. Arrivé à ce point, on chauffe la cornue au bain-marie, pendant qu'on refroidit le récipient. Il se dégage de l'acide bromhydrique, qui s'échappe sous forme gazeuse par le tube de dégagement, et que

l'on peut recueillir dans de l'eau, pour ne pas le perdre. Dans le récipient, il se condense du bromure éthylique et de l'acétate d'oxyde éthylique, qui méritent également d'être recueillis. Dès que les dernières portions de ceux-ci ont distillé, on fait passer à travers l'appareil un courant d'air exempt d'eau, pour enlever un reste d'acide bromhydrique; on traite le bromal par l'acide sulfurique, et on le purifie de la manière décrite à l'article chloral.

Le bromal ressemble tout à fait au chloral par son aspect, son odeur et sa saveur. Sa densité est  $\approx 3,34$ , et son point d'ébullition se trouve placé au-dessus de  $+100^\circ$ . Il est soluble dans l'eau; la solution, concentrée dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, se prend en gros cristaux incolores, ayant la même forme que le vitriol de cuivre (sulfate cuivrique cristallisé). Ces cristaux sont si fusibles que la chaleur de la main suffit pour les liquéfier. Ils contiennent, d'après *Loewig*, 4 atomes d'eau. Lorsqu'on les mêle avec 7 à 8 fois leur poids d'acide sulfurique concentré et qu'on distille le mélange, il passe du bromal anhydre dans le récipient. Le bromal n'a pas, comme le chloral, la propriété d'affecter un état isomérique solide.

Il est composé de :

Centièmes.	Atomes.		Centièmes.		
Carbone. . .	8,715 . . .	4	Bromide formeux. . . . .	$= 2C + 2H + 2Br$	33,689
Hydrogène.	0,355 . . .	2	Acide-bromide carbonique	$= 2C + 4Br + 2O$	66,311
Brôme. . . .	85,130 . . .	6		$= 4C + 2H + 6Br + 2O$	
Oxygène. . .	5,800 . . .	2			

Son poids atomique est  $\approx 3447,88$ ; sa formule  $\approx FoBr + (CBr^2 + \ddot{C})$ .

*Bromide formique.* Il a été découvert par *Loewig*, et s'obtient en traitant le composé précédent par une solution de potasse, qui donne naissance à du formiate potassique et précipite le bromide formique. Un procédé moins dispendieux consiste à saturer de l'hydrate calcique par du brôme, absolument comme on le fait pour obtenir le chlorure correspondant, à mêler le sel calcique avec de l'alcool et à le distiller. Le bromide formique a, sous le rapport des propriétés, tant d'analogie avec le chlorure formique, que tout ce qui a été dit de celui-ci s'applique aussi au bromide, à l'exception de la densité, qui est de 2,10, et du point d'ébullition qui est plus élevé, mais dont on n'a pas déterminé le degré thermométrique.

Le bromide formique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone. ....	4,851	2
Hydrogène. ....	0,402	2
Brôme. ....	94,747	6

Son poids atomique est = 3097,64; sa formule =  $\text{FoBr}^3$ .

*Iodide formique.* Il a été découvert par *Sérullas*, bien avant qu'aucune des combinaisons précédentes ne fût connue. Mais il le regarda comme un iodide carbonique, considérant comme insignifiant l'hydrogène, dont le poids, exprimé en centièmes, est si faible. Mais plus tard, *Dumas* fit voir que ce composé contenait du formyle uni à l'iode. On connaît plusieurs procédés pour le préparer; le plus simple et le meilleur de tous est celui de *Mitscherlich*. On dissout dans l'alcool autant d'iode qu'il peut en prendre, puis on ajoute à cette solution, goutte à goutte, une solution alcoolique d'hydrate potassique, en ayant soin de remuer sans cesse et de ne pas mettre plus d'alcali qu'il n'en faut pour enlever à la liqueur la couleur due à l'iode dissous. De l'iodide formique est produit par suite d'une réaction tout à fait semblable à celle qui accompagne la décomposition de l'alcool par l'hypochloride calcique. Mais l'iodide formique reste dissous dans l'alcool, et chaque goutte de solution potassique mise en excès convertit une quantité correspondante d'iodide en formiate et en iodure potassiques. On verse de l'eau dans la solution alcoolique, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus d'iodide formique. Le précipité se présente quelquefois sous forme d'écaillés jaunes et déliées, mais ordinairement il est à l'état de poudre. On le lave à l'eau, et on le dissout dans l'alcool ou l'éther, qui, en s'évaporant spontanément, laisse l'iodide à l'état cristallisé.

L'iodide formique se présente sous forme de feuilles hexaèdres, d'un jaune citrin, brillantes et translucides, douces au toucher et faciles à réduire en poudre. Il a une odeur forte, semblable à celle du safran, et une saveur douceâtre, aromatique. Sa densité est d'environ 2,0. Il entre en fusion à  $+100^\circ$ , température à laquelle il peut être sublimé; mais entre  $+115^\circ$  et  $+120^\circ$  il commence à se décomposer, en dégageant de l'iode et de l'acide iodhydrique, et laissant du charbon. Il est insoluble dans l'eau; mais il distille sous l'influence de la vapeur aqueuse. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement; quand la solution dans l'éther s'éva-

pore spontanément, l'iodide reste sous forme de feuilles cristallines, assez grandes. L'eau le précipite à l'état de poudre de la solution alcoolique. Par une dissolution de potasse dans l'alcool, il subit la décomposition mentionnée plus haut; mais pour qu'il soit entièrement détruit, il faut avoir recours à l'ébullition. Il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	3,065 .....	2
Hydrogène.....	0,255 .....	2
Iode.....	96,680 .....	6

Son poids atomique est = 4901,22; sa formule =  $\text{FoI}^3$ .

Si l'on mêle de l'iodide formique avec du chlorure phosphorique, et qu'on distille le mélange, on obtient un liquide rouge, que l'on peut purifier en y ajoutant de l'acide sulfurique concentré et le distillant ensuite. On obtient ainsi un liquide jaune, d'une odeur et d'une saveur semblables à celles de l'iodide formique, d'une densité = 1,96. C'est une combinaison chimique de 1 atome d'iodide et de 2 atomes de chloride formiques, représentée par la formule =  $\text{FoI}^3 + 2\text{FoCl}^3$ .

Si l'on mêle l'iodide formique avec un poids double du sien de chlorure mercurique, et qu'on distille le mélange, il passe également une combinaison de ces deux corps, mais dans des proportions indéterminées. Lorsqu'on verse une quantité suffisante de brome sur de l'iodide formique, on obtient une combinaison de bromide et d'iodide formiques, mêlée avec du bromure d'iode. Si l'on ajoute à ce mélange de l'hydrate potassique en solution aqueuse, le bromure d'iode se dissout très-rapidement, et il reste un liquide jaunâtre, oléagineux, qui consiste en  $\text{FoBr}^3 + 2\text{FoI}^3$ .

*Cyanure de formyle.* Bonnet croit avoir produit une combinaison du cyanogène avec le formyle, en mêlant le bleu de Prusse, composé de cyanure ferreux et de cyanure ferrique, avec de l'hypochlorite calcique, et distillant le mélange à une douce chaleur. Il passa dans le récipient un liquide aqueux, dans lequel le chlorure calcique, qu'on y dissout, détermina la séparation d'un liquide oléagineux. Ce liquide était incolore, répandait une odeur mixte d'acide cyanhydrique et de fumée de tabac, se trouvait à l'état neutre, n'était point inflammable, se dissolvait dans l'eau, l'alcool et l'éther, et était peu altéré par les alcalis. Dans ce cas, le formyle aurait été formé aux dépens de l'eau. Mais

comme ce composé n'a pas été analysé, la présence du formyle n'est qu'une conjecture. S'il renferme réellement du formyle, il offre, par sa solubilité dans l'eau, le plus d'analogie avec le chloral.

## 2. *Acide acétique et acétyle.*

L'acide acétique n'est produit que par des corps organisés, et on peut l'obtenir de différentes manières, par la destruction de ces corps. Les moyens employés ordinairement sont la fermentation acide et la distillation sèche, surtout celle du bois. Ces opérations seront décrites en détail dans la chimie végétale, où je parlerai également de la préparation de l'acide brut et étendu, qui reçoit le nom de *vinaigre*, quand il est un produit de la fermentation, et le nom d'*acide pyroligneux* ou de *vinaigre de bois*, lorsqu'il est le résultat de la distillation sèche du bois.

Pour purifier et concentrer l'acide brut, on le sature par la potasse ou la soude, on évapore la liqueur à siccité, et comme, vers la fin de l'évaporation, elle devient alcaline, on la neutralise avec un peu d'acide. Le sel sec est réduit en poudre grossière et introduit dans un vase de fer, où on le chauffe jusqu'à une certaine température en le remuant sans cesse. Les substances organiques étrangères se carbonisent alors, sans que l'acide soit détruit. Dès que le sel cesse de répandre des fumées, l'opération est terminée. Il n'est cependant pas facile de maintenir la masse à la température nécessaire sans que le fond et les parois du vase s'échauffent davantage, raison pour laquelle on doit remuer la masse sans interruption. Si cette masse commence à entrer en ignition sur un point quelconque, il faut sur-le-champ couvrir le vase d'un couvercle qui ferme bien et le retirer du feu; sans cette précaution, la combustion se propage dans la masse entière, et l'acide est détruit. La masse étant refroidie, on la traite par l'eau, qui dissout l'acétate, on évapore la solution à siccité, et on distille le résidu salin avec de l'acide sulfurique, qui met l'acide acétique en liberté. Si l'on s'est servi, pour saturer l'acide, de soude au lieu de potasse, on peut obtenir, par voie de cristallisation, de l'acétate sodique pur et exempt de tout excès de carbonate, résultat qui ne peut être atteint avec le sel potassique. Ajoutons que ce mode de préparation repose sur des opérations qu'on exé-

cute en grand, et qui se présentent rarement dans les laboratoires de chimie.

Pour préparer l'acide acétique pur, on se sert ordinairement d'acétate plombique, sel qu'on rencontre dans le commerce, où il est connu sous le nom de sel de Saturne. On commence par débarrasser ce sel de son eau de cristallisation par le procédé suivant, dû à *Mitscherlich*. On le chauffe, dans un vase plat, jusqu'à ce qu'il entre en fusion, et on le maintient à cette température, en le remuant sans cesse, jusqu'à ce qu'il commence à se solidifier et qu'on ne puisse plus l'agiter. Arrivé à ce point, on élève la température encore un peu, et on maintient le sel à ce degré de chaleur jusqu'à ce qu'il se trouve réduit en une poussière parfaitement sèche. — Le mieux est, lorsqu'on n'opère pas en grand, de réduire le sel de Saturne en poudre fine, de placer cette poudre dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, et de l'y laisser jusqu'à ce qu'elle ait perdu son eau de cristallisation. Ensuite on l'expose, au moyen d'un bain d'huile, pendant une heure, à une température de  $+ 150^{\circ}$ . Le sel supporte une chaleur de  $+ 200^{\circ}$  et même au-delà, sans être décomposé par la chaleur. Du sel ainsi desséché, *Mitscherlich* extrait l'acide par le procédé suivant : On se procure du bisulfate potassique en versant 56 parties d'acide sulfurique concentré sur 100 parties de sulfate potassique calciné, et chauffant le mélange jusqu'à ce que le sel entre en fusion, sans cependant élever la température jusqu'au rouge. On maintient le sel en fusion, tant que les vapeurs d'eau qui s'échappent produisent un bouillonnement. Ce cas ne se présente cependant qu'avec de l'acide sulfurique contenant plus d'eau que la quantité qui, suivant la théorie, correspond à l'acide  $\text{H}\ddot{\text{S}}$ . Après le refroidissement, le sel est une combinaison de 1 atome de sulfate potassique avec 1 atome d'acide sulfurique aqueux  $= \text{K}\ddot{\text{S}} + \text{H}\ddot{\text{S}}$ . C'est ce sel qu'on emploie pour séparer l'acide acétique de l'oxyde plombique. A cet effet, on le réduit en poudre fine, et on le mêle intimement avec un poids égal au sien d'acétate plombique anhydre. 4 parties du premier suffisent exactement pour décomposer 5 parties du dernier ; mais un excès de sel potassique, loin de nuire au succès de l'opération, est avantageux, parce qu'il obvie aux inconvénients d'un mélange imparfait. En mêlant les sels pulvérisés, on doit avoir soin d'éviter qu'ils n'absorbent de l'humidité. Le mélange est introduit dans une cornue munie de

son récipient, et distillé à l'aide d'une douce chaleur. L'acide sulfurique du sel acide se combine avec l'oxyde plombique du sel de plomb, tandis que l'acide acétique de ce dernier s'empare de l'eau de l'acide sulfurique et passe avec elle dans le récipient; de sorte qu'il reste dans la cornue un mélange de sulfate potassique neutre et de sulfate plombique, plus, le bisulfate potassique mis en excès.

A la vérité, l'acétate plombique peut être décomposé aussi par une quantité bien proportionnée d'acide sulfurique concentré; mais il se dégage alors tant de chaleur, avant que le sel plombique soit entièrement décomposé, et avant même qu'il se soit bien mêlé avec l'acide, que l'acide acétique commence à distiller sans le secours de la chaleur extérieure, et à réagir sur la composition de l'acide sulfurique, car il se produit de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acide sulfureux, et l'eau ainsi formée, de même que celle abandonnée par l'acide acétique détruit, se combine avec l'acide obtenu et le rend plus aqueux qu'il ne doit l'être. Dans ce procédé, on emploie, sur 10 parties d'acétate plombique anhydre, 3 parties d'acide sulfurique au plus haut degré de concentration.

On peut aussi se procurer de l'acide acétique passablement concentré en distillant, dans une cornue tubulée, 1 partie d'acétate sodique anhydre avec 1,18 parties d'acide sulfurique au plus haut degré de concentration; dans ce cas, la masse s'échauffe également à un tel point qu'une partie de l'acide distille sans le secours de la chaleur extérieure. La proportion de l'acide est telle qu'il se forme du bisulfate sodique. On chauffe doucement la cornue au bain de sable; quand la masse saline entre en fusion sans bouillir, la distillation est achevée.

Si l'on mêle l'acide sulfurique avec une quantité d'eau égale à celle qu'il contient déjà à l'état de plus grande concentration, c'est-à-dire avec l'eau nécessaire pour la formation de  $\text{H}_2\text{S}$  (acide qui a une densité de 1,78), et qu'on distille 10 parties d'acétate sodique anhydre avec 13,96 parties de cet acide, on obtient un acide acétique qui renferme 3 atomes d'eau sur 1 atome d'acide. En effet, on a employé 2 atomes d'acide sulfurique anhydre et 4 atomes d'eau, et après la distillation, on trouve dans la cornue du sursulfate sodique, qui retient, à l'état de combinaison, un des 4 atomes d'eau employés.

Il est évident que si l'on emploie pour décomposer l'acétate sodique une combinaison de 2 atomes d'acide sulfurique et de 3 atomes d'eau, et que l'on mette cet acide dans une proportion telle que le résidu est formé de bisulfate sodique, le produit de la distillation sera une combinaison de 1 atome d'acide acétique avec 2 atomes d'eau.

Lorsqu'on prépare l'acide acétique par un de ces derniers procédés, il est difficile d'éviter qu'il ne passe avec l'acide acétique, un peu d'acide sulfureux dans le récipient. Mais on peut facilement enlever l'acide sulfureux, en ajoutant au produit du sur-oxyde de plomb en poudre fine, qu'on met par petites portions, et ayant soin d'agiter la liqueur. L'acide sulfureux se combine alors avec l'oxyde et forme avec lui du sulfate plombique. Dès que l'oxyde plombique, au lieu de devenir blanc, conserve sa couleur puce, on cesse d'en ajouter de nouvelles portions. L'odeur d'acide sulfureux a alors disparu. L'acide acétique limpide étant décanté, on le rectifie pour le débarrasser de l'oxyde plombique qu'il pourrait contenir.

Dans les cas où l'on n'a pas besoin d'acide acétique très-concentré, on prépare cet acide au moyen de l'acétate sodique et de l'acide sulfurique préalablement mêlé avec la quantité voulue d'eau. Mais quoiqu'alors 1 atome d'acétate sodique n'exige, pour sa décomposition, que 1 atome d'acide sulfurique aqueux, il convient d'employer 2 atomes de cet acide, parce que le sulfate sodique neutre qui est formé dans le premier cas produit, quand il commence à se déposer vers la fin de la distillation, une ébullition par soubresauts qui peut briser la cornue ou lancer en haut des portions de liquide qui passent alors dans le col de la cornue et souillent le produit. Le bisulfate sodique reste au contraire dissous.

L'acide acétique parfaitement concentré jouit des propriétés suivantes : c'est un liquide incolore, d'une odeur acide forte et pénétrante, mais agréable, et d'une saveur caustique. Appliqué sur la peau, il produit, comme l'acide formique, des ampoules qui dégénèrent en ulcères ; la place entamée montre beaucoup de tendance à se gangrener. Refroidi jusqu'à  $+4^{\circ}$  ou  $+5^{\circ}$ , il se prend peu à peu en une masse de lames cristallines dont la forme n'a pu être déterminée. Il ne se liquéfie ensuite qu'à  $+16^{\circ}$ . Il renferme un peu au-delà de 1 atome d'eau ; il ne se solidifie qu'à zéro, et fond déjà



à quelques degrés au-dessus de ce point. Il entre en ébullition à  $-120^{\circ}$ , et, d'après les expériences de *Dumas*, il a, à l'état de gaz, une densité de 2,74 à 2,79. L'acide acétique peut être enflammé; il brûle avec une flamme bleue, comme l'alcool. Si l'on fait passer l'acide gazeux à travers un tube chauffé au rouge, il se décompose, d'après *Liebig*, en gaz acide carbonique et en acétone, corps semblable à l'alcool, qui peut être condensé en un liquide, et que l'on obtient aussi par la distillation sèche des acétates.

L'acide acétique se mêle en toute proportion avec l'eau, l'alcool, l'éther et un grand nombre d'huiles éthérées. Étendu de beaucoup d'eau, il a une saveur acide agréable, et l'odeur bien connue du vinaigre. Il se combine avec l'eau dans au moins trois proportions. La première constitue l'acide cristallisé renfermant 1 atome d'eau, ou 14,99 pour cent de son poids. Cet atome d'eau ne peut lui être enlevé sans qu'on le remplace par un autre corps oxydé. Lorsqu'on mêle, par exemple, l'acide acétique avec plusieurs fois son poids d'acide sulfurique concentré, et qu'on distille le mélange, l'acide sulfurique noircit; il se dégage du gaz acide carbonique et du gaz acide sulfureux, et l'acide acétique qui passe contient plus de 1 atome d'eau.

On obtient la combinaison de l'acide acétique avec 2 atomes d'eau, lorsqu'on refroidit l'acide, qui ne se solidifie qu'au-dessous de zéro, jusqu'à  $-4^{\circ}$ , et qu'on l'introduit, dès que la cristallisation est terminée à cette température, dans un appareil convenable, d'où les parties non cristallisées peuvent s'écouler, sans que la température s'élève. Le liquide ainsi obtenu est de l'acide contenant 2 atomes ou 26,071 pour cent d'eau. La densité de cet acide est plus forte que celle de l'acide qui ne renferme que 1 atome d'eau, savoir :  $\approx 1,075$ . Il ne cristallise pas. L'acide acétique qui renferme 3 atomes d'eau ne cristallise pas non plus aux degrés de froid ordinaires, et il pèse encore davantage, car sa densité est de 1,079. On voit par là que la densité de l'acide acétique augmente avec le deuxième et le troisième atome d'eau qu'on y ajoute; mais l'eau qu'on y met au delà de cette proportion ne fait qu'étendre l'acide et en diminuer la densité, de sorte que lorsque 1 atome de gaz acétique se trouve uni à 8 atomes d'eau, le mélange a la même densité que l'acide ne contenant que 1 atome d'eau, savoir : 1,063. Les autres acides ne présentent rien d'analogue. C'est *Gehlen* qui découvrit le premier qu'un acide acétique d'une den-

sité supérieure à 1,063 renfermait une quantité d'acide anhydre moindre que l'acide au plus haut degré de concentration. Plus tard *Mollerat* constata, par des pesées directes, que la densité de l'acide allait en croissant, jusqu'à un certain maximum, en proportion de l'eau qu'on y mêlait, et diminuait à partir de là en raison de l'eau ajoutée (1).

Lorsqu'on mêle l'acide acétique concentré, dans une proportion déterminée, avec de l'acide hyperiodique, ce dernier est réduit avec dégagement de gaz acide carbonique à l'état d'acide iodique, et l'acide acétique se trouve converti en acide formique. La décomposition de l'acide acétique par le chlore a déjà été mentionnée à l'article *Acide chloroxalique*.

L'acide acétique a pour composition :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	47,103	4
Hydrogène.....	5,869	6
Oxygène.....	47,028	3

Son poids atomique est = 637,92 ; sa formule =  $C^4H^6 + 3O$  ou  $\ddot{A}c$ . Sa capacité de saturation est égale à  $\frac{1}{3}$  de l'oxygène qu'il contient ou = 15,676.

L'acide acétique n'étant pas connu à l'état anhydre, sa densité, sous forme de gaz, n'a pu être déterminée par l'expérience. Mais nous avons vu que la densité de l'acide aqueux a été constatée par des expériences, et nous pouvons tirer, des résultats ainsi obtenus, plusieurs conséquences qui deviendront importantes par la suite. Si 4 volumes de carbone gazeiforme et 6 volumes de gaz hydrogène se sont condensés de 10 à 2 volumes pour produire de l'acétyle, 1 volume d'acétyle gazeux pèse 1,8672 ; et si les deux volumes d'acétyle ont éprouvé, en se combinant avec 3 volumes

(1) *Mollerat* est arrivé aux résultats suivants :

L'acide acétique, au plus haut degré de concentration, a pour densité. = 1,0630			
10 parties d'acide + 10 parties d'eau,	"	"	1,0742
" " 22,5 "	"	"	1,0770
" " 32,5 "	"	"	1,0791
" " 43,0 "	"	"	1,0763
" " 55,0 "	"	"	1,0742
" " 66,5 "	"	"	1,0728
" " 97,5 "	"	"	1,0653
" " 108,5 "	"	"	1,0637
" " 118,2 "	"	"	1,0630

de gaz oxygène, une condensation de 5 à 2 volumes, 1 volume d'acide acétique gazeux pèse 3,525, résultat confirmé par la densité de l'acétate éthylique gazeux, qui sera indiquée plus bas. 2 volumes d'acide acétique renferment 3 volumes de gaz oxygène, et 2 volumes de gaz aqueux contiennent 1 volume de gaz oxygène; c'est donc le rapport dans lequel ils doivent se combiner. Si ces 4 volumes se sont condensés, pendant la combinaison, de 4 à 3 volumes, la densité de l'acide acétique aqueux gazeiforme est = 2,7634, nombre placé au milieu des deux résultats fournis par les pesées directes de *Dumas*.

L'acide acétique est connu depuis longtemps; mais les anciens chimistes ne l'avaient pas obtenu à l'état concentré. *Westendorff* est le premier qui soit parvenu à le préparer à un haut degré de concentration, par la distillation sèche de l'acétate cuivrique. Il lui donna le nom d'*acetum radicatam*. Mais l'acide obtenu par ce moyen contient beaucoup d'acétone. *Lowitz* réussit le premier à se procurer de l'acide à un degré assez concentré pour le faire cristalliser.

L'acide acétique est employé dans l'économie domestique, dans l'industrie et la médecine; il fournit au chimiste un réactif dont il ne saurait se passer.

L'acide acétique donne naissance à un acide sulfurique copulé, qui a été découvert par *Melsens*, et désigné par lui sous le nom peu convenable d'*acide sulfacétique*. Lorsqu'on condense des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans de l'acide acétique, au maximum de concentration, les deux acides se combinent. 1 atome d'acide acétique concentré donne, avec 2 atomes d'acide sulfurique anhydre, 2 atomes de cet acide copulé. 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène de l'acide acétique se combinent pour produire 1 atome d'eau; le reste de l'acide acétique,  $C^4H^4O^2$ , se partage entre les deux atomes d'acide sulfurique, et donne ainsi naissance à un acide copulé dont la composition est représentée par la formule  $C^2H^2O\ddot{S}$ , et pourrait être appelé *acide formico-sulfurique*. Chaque atome de cet acide est combiné avec 1 atome d'eau, et l'un de ces atomes d'eau se trouvait d'abord uni à l'acide acétique, tandis que l'autre est un produit de réaction. Si l'on étend d'eau la masse acide que l'on obtient en saturant l'acide acétique avec de l'acide sulfurique anhydre, et qu'on la neutralise par le carbonate barytique ou plombique, l'acide sulfurique libre se

précipite, tandis que l'acide copulé forme un sel soluble, susceptible de cristalliser. Le sel barytique est décomposé par une quantité bien proportionnée d'acide sulfurique, et à l'aide du gaz sulfureux on peut éliminer l'oxyde plombique du sel de plomb. La solution de l'acide, devenu libre, donne, par l'évaporation dans le vide, des cristaux qui, d'après *Melsens*, sont composés de  $2C^2H^3O^2Si + 3H$ . *Melsens* et *Dumas* regardent la copule comme un acide acétique dans lequel 2 atomes d'hydrogène auraient été échangés contre 1 atome d'acide sulfureux, et ce dernier acide jouerait le rôle de 1 équivalent d'hydrogène. L'acide sulfacétique sature alors 2 atomes de base.

*Acide acéteux* (acide aldéhydique). Cet acide, dont l'existence est encore un peu problématique, a été découvert en 1835 par *Liebig*, qui trouva que l'alcool distillé avec de l'acide sulfurique et du manganèse donne naissance à un corps très-volatil qu'il appela *aldéhyde*, et que je décrirai parmi les produits de décomposition de l'alcool. Ce corps est, en quelque sorte, de l'alcool ayant perdu  $\frac{1}{3}$  de son hydrogène, sans que les autres éléments aient éprouvé aucun changement. Il est composé de  $C^2H^3O^2$ , et renferme par conséquent 2 atomes d'hydrogène en sus de la quantité contenue dans une combinaison de 1 atome d'acétyle avec 2 atomes d'oxygène, rapport qui représenterait la composition de l'acide acéteux.

*Liebig* trouva que quand l'aldéhyde étendu d'eau (dans laquelle il se dissout en toutes proportions) est mis en contact avec un oxyde basique facile à réduire, 2 atomes d'hydrogène sont oxydés et transformés en eau, tandis qu'une partie de l'oxyde métallique est réduite, et que l'autre s'unit à un nouvel acide et forme avec lui un sel.

Si l'on mêle une solution aqueuse d'aldéhyde avec de l'oxyde argentique et qu'on chauffe doucement le mélange, l'oxyde se réduit à l'état d'argent, qui recouvre les parois intérieures du verre, sous forme d'une peau miroitante; dans la liqueur se trouve dissous un sel argentique. Si l'on ajoute l'oxyde argentique successivement et par petites portions, jusqu'à ce que l'odeur de l'aldéhyde ait disparu, on trouve qu'une moitié de l'oxyde a été réduite, et que l'autre est dissoute dans la liqueur, sans qu'il y ait eu dégagement de gaz. Il résulte de là que l'aldéhyde a perdu 2 atomes d'hydrogène et s'est converti en  $C^2H^2O^2$ , et que le sel ar-

gentique est un acétite. Si l'on précipite le sel argentique par de l'eau de baryte, la solution renferme de l'acétite barytique, et lorsqu'on chauffe alors la liqueur avec de l'oxyde argentique, celui-ci est également réduit, et la liqueur contient de l'acétate barytique, parfaitement reconnaissable aux propriétés qui lui appartiennent et à l'acide acétique qu'il fournit quand on le distille avec de l'acide sulfurique. Dans ce cas, la réduction de l'oxyde argentique est donc due à ce que l'acide acéteux lui a enlevé 1 atome d'oxygène, en passant à l'état d'acide acétique. Ces faits paraissent démontrer d'une manière décisive qu'il existe un acide acéteux. Mais cet acide est trop altérable pour qu'on puisse l'obtenir dans un état un peu concentré. Lorsqu'on fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique dans la solution d'acétite argentique, il se précipite du sulfure d'argent, et de l'acide mis en liberté se dissout dans la liqueur. D'après les indications de *Liebig*, il a une saveur franchement acide, rougit le papier de tournesol et s'unit aux bases salifiables. Lorsqu'on évapore à l'air la dissolution d'un acétite alcalin, elle éprouve une double décomposition; une partie se transforme en acétate, une autre en une combinaison de l'alcali avec un corps brun résineux. Si l'évaporation a lieu dans le vide, la solution se colore également vers la fin, et prend une teinte jaune, et lorsqu'on y ajoute alors de l'acide sulfurique, pour isoler l'acide dans un état de plus grande concentration, le mélange noircit en dégageant une odeur qui irrite les yeux. Toutefois, on ne doit pas perdre l'espoir d'obtenir cet acide à l'état libre. L'influence si puissante des alcalis détermine la décomposition d'un grand nombre d'acides à radical composé, et l'acide sulfurique décompose de son côté beaucoup d'acides qui peuvent être isolés par d'autres moyens, sans être altérés. Aussi réussirait-on peut-être à obtenir l'acide acéteux plus concentré en évaporant dans le vide l'acétite argentique ou plombique, et le décomposant ensuite par le gaz sulfide hydrique.

L'acide acéteux est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone. ....	55,86	4
Hydrogène. ....	6,96	6
Oxygène. ....	37,18	2

Son poids atomique est = 537,92; sa formule, =  $\ddot{A}c$ . Sa capa-

cité de saturation est égale à la moitié de son oxygène, ou  $\equiv 18,59$ .

*Acide hypoacéteux.* Liebig a trouvé que l'aldéhyde, à l'état parfaitement anhydre, se décompose avec dégagement de gaz hydrogène, lorsqu'on y ajoute successivement de petites portions de potassium, et qu'après avoir mis assez de potassium pour tout décomposer, on obtient un sel blanc qui a une saveur légèrement alcaline et se dissout dans l'eau. Si l'on fait digérer la solution de ce sel avec de l'oxyde argentique, ce dernier est réduit, et il se produit un acétite. Si l'on décompose le sel par l'acide sulfurique, il se dégage de l'aldéhyde non régénéré. Voilà tout ce qu'on sait jusqu'à présent à ce sujet. On ne peut guère s'en rendre compte qu'en admettant que le potassium a dégagé 1 atome d'aldéhyde  $\equiv C^4H^5O^2$ , 2 atomes de gaz hydrogène, et s'est combiné avec 1 atome d'oxygène, de manière à donner naissance à un sel formé de  $K + C^4H^6O$ , sel dont l'acide est composé par conséquent de 1 atome d'acétyle et de 2 atomes d'oxygène. Cette manière de se comporter, si intéressante pour la théorie de la science, mérite à un haut degré d'être éclaircie par des recherches plus étendues.

*Acétyle.* Nous ne connaissons pas ce corps à l'état isolé. En décrivant l'action qu'exerce l'acide sulfurique concentré sur l'alcool, je mentionnerai, sous le nom d'*huile de vin*, un corps liquide qui a la composition de l'acétyle, et qui pourrait réellement être de l'acétyle ou bien un corps isomérique avec lui. Il n'a pas été examiné sous ce point de vue.

L'acétyle est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	88,921	4
Hydrogène.....	11,079	6

Son poids atomique est  $\equiv 337,92$ ; sa formule,  $\equiv C^4H^6$ , ou Ac. Nous avons vu, précédemment, qu'à l'état de gaz il doit avoir une densité  $\equiv 1,8672$ , donnée que nous trouverons confirmée par les densités de ses combinaisons gazeiformes avec le chlore.

En nous rappelant la décomposition qu'éprouve l'acide acétique, lorsqu'il est converti par le chlore en acide chloroxalique, nous trouverons qu'il est possible de se faire une autre idée de la composition de l'acide acétique, c'est-à-dire de le considérer comme un acide oxalique copulé, dont la copule est  $C^2H^6$ , de même que la copule de l'acide chloroxalique est  $C^2Cl^6$ ; d'où résulte que l'action

du chlore sur l'acide acétique consisterait dans la conversion de la copule de  $C^2H^6$  en  $C^2Cl^6$ . Il est clair qu'on ne saurait décider dès à présent si cette manière de voir est plus conforme à la vérité que celle développée plus haut. Cependant il est utile d'avoir fait observer qu'elle est admissible. Elle ne se trouve nulle part en contradiction avec les combinaisons d'acétyle et de chlore dont je vais parler, et auxquelles on peut l'appliquer, sans exception, en admettant que la copule accompagne le radical.

Jusqu'à présent nous ne connaissons aucune combinaison d'acétyle isolée avec le soufre et le phosphore; mais nous verrons plus loin qu'il existe des composés contenant du sulfide acétique.

*Combinaisons de l'acétyle avec le chlore.* Comme l'alcool et l'éther contiennent 4 atomes de carbone combinés avec plus de 6 atomes d'hydrogène et avec moins de 3 atomes d'oxygène, ils ont une tendance toute particulière à abandonner de l'hydrogène, jusqu'à ce que de l'acétyle soit produit. Celui-ci se combine alors, suivant les circonstances, ou avec une plus grande quantité d'oxygène ou avec du chlore, lorsqu'ils sont soumis à l'action de ce corps, ou avec de l'oxygène et du chlore à la fois. L'alcool et les éthers ayant, plus que d'autres corps, été traités par le chlore, on connaît un très-grand nombre de combinaisons de cette espèce.

Le chlorure acétique a été découvert par *Regnault*, et appelé par lui *chlorure d'aldéhyde*. On l'obtient en dissolvant le chlorure élaylique (l'éther chloré; voy. p. 284) dans de l'alcool, et ajoutant un peu d'hydrate potassique. La solution se fait dans un flacon que l'on puisse boucher exactement. On abandonne le mélange pendant quelques heures, en le remuant fréquemment. Il se précipite du chlorure de potassium. Dès que le précipité n'augmente plus, au moyen d'un bouchon de liège, on adapte à l'ouverture du flacon un tube de dégagement qui communique avec un appareil convenable pour conduire le gaz dans de l'acide sulfurique et ensuite sous des cloches pleines de mercure. Après quoi on place le flacon dans de l'eau chaude, dont on élève peu à peu la température, jusqu'à ce que le gaz commence à se développer. Le gaz entraîne des vapeurs d'alcool, mais celles-ci sont absorbées par l'acide sulfurique. Le gaz chlorure acétique a une odeur particulière, analogue à celle des oignons; à  $-17^{\circ}$ , il se condense en un liquide incolore. Le gaz a une densité de 2,166. Il n'est pas

décomposé par l'étincelle électrique, et le potassium y est sans action à la température ordinaire de l'air; mais lorsqu'on chauffe ces corps ensemble, il y a production de flamme, et l'on obtient du chlorure de potassium, du charbon et un sublimé cristallin qui ressemble, par l'aspect, à la naphthaline. Le gaz est absorbé par l'alcool, mais l'eau n'en dissout que peu. On ne sait pas encore de quelle manière il se comporte avec le gaz oxygène, le gaz chlore, l'éther, l'hydrate de potasse, la baryte, etc.

Le chlorure acétique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	38,495	4
Hydrogène.....	4,796	6
Chlore.....	56,709	2

Poids atomique = 78,057; formule =  $C^4H^6 + 2Cl$  ou  $AcCl$ . A l'état de gaz, il est composé de 1 volume d'acétyle gazeux et de 1 volume de gaz chlore, réunis sans condensation, en 2 volumes. La densité, calculée d'après cette donnée, est de 2,1538.

La production du chlorure acétique s'explique de la manière suivante : 2 atomes de chlorure élaylique, qui contiennent ensemble  $4C + 8H + 4Cl$ , perdent, sous l'influence de la potasse, 2 atomes de chlore, qui forment du chlorure potassique avec 1 atome de potasse, dont l'oxygène sert à convertir en eau 2 atomes d'hydrogène. Il reste alors  $4C + 6H + 2Cl$ .

Le *chlorure acéteux* n'est pas encore connu à l'état isolé; mais plus loin je mentionnerai une combinaison qui est probablement formée d'acide acéteux et de chlorure acéteux.

Le *chlorure acétique* a été également découvert par *Regnault*, qui l'obtint en faisant arriver du chlorure acétique gazeux dans du chlorure antimonique. Le gaz fut absorbé avec dégagement de chaleur, et le chlorure antimonique, auparavant liquide, se prit peu à peu en une masse solide. Le chlorure antimonique contient 1 équivalent d'antimoine et 5 équivalents de chlore, et il absorbe 1 atome de chlorure acéteux, avec lequel il forme ce corps solide. Lorsqu'on chauffe ce corps, il passe du chlorure acétique dans le récipient, tandis qu'il reste du chlorure antimonique composé de 1 équivalent d'antimoine et de 3 équivalents de chlore. 2 équivalents de chlore se sont donc combinés avec le chlorure acétique gazeux. Le chlorure acétique qui distille est liquide et contient du



chlorure antimonique qui en altère la pureté. Pour l'en débarrasser, on le lave avec une solution d'acide tartrique dans l'eau. Le chlorure acétique reste alors sans être dissous. On le dessèche bien, et, pour l'avoir à l'état de pureté parfaite, on le rectifie sur de la chaux caustique anhydre. Les premières portions qui passent contiennent presque toujours un peu de chlorure éthylique. Le liquide commence ensuite à bouillir à  $+90^{\circ}$ , puis le point d'ébullition s'élève graduellement jusqu'à  $+115^{\circ}$ . Dès que ce point est atteint, on change de récipient, et ce qui passe alors est du chlorure acétique pur. On obtient également ce composé en faisant arriver du gaz chlore jusqu'à saturation parfaite dans du chlorure éthylique, distillant le liquide, changeant de récipient, dès que le point d'ébullition s'est élevé à  $+115^{\circ}$ , et recueillant ce qui passe ensuite. Dans ce cas, le chlorure acétique est produit de la manière suivante : 2 atomes de chlorure éthylique  $= C^2H^6Cl^4$  abandonnent 2 atomes d'hydrogène, qui sont transformés en acide chlorhydrique, et reçoivent à leur place 2 atomes de chlore, de sorte qu'on obtient  $C^2H^6Cl^6$ .

Le chlorure acétique est un liquide semblable à l'éther ; il a l'odeur du chlorure éthylique, une densité de 1,442, un point d'ébullition constant à  $+115^{\circ}$ , et, sous forme gazeuse, une densité de 4,607. Nous avons déjà dit précédemment que l'hydrate potassique le transformait, avec dégagement de chaleur, en chlorure formique. Il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	18,037	4
Hydrogène.....	2,247	6
Chlore.....	79,716	6

Son poids atomique est  $=1665,9$  ; sa formule,  $=C^2H^6Cl^6$  ou  $AcCl^3$ . A l'état gazeux, il renferme 1 volume d'acétyle gazeux, et 3 volumes de chlore, le tout condensé en 2 volumes. La densité, calculée d'après cette donnée, est  $=4,5941$ .

Le *parachlorure acétique* a été découvert par *Regnault*, qui lui a donné le nom d'*ether chlorhydrique monochloruré*. De même que le chlorure acétique est obtenu au moyen du chlorure éthylique, le parachlorure est produit par le parachlorure éthylique, corps isomérique avec le chlorure éthylique, et qui prend naissance quand le chlorure éthylique et le gaz chlore réagissent l'un sur

l'autre sous l'influence directe du soleil, ainsi que je le décrirai à l'article *Éthers*.

On verse une couche d'eau sur le chlorure paraélaylique, et on fait arriver dans celui-ci un courant de gaz chlore. Le gaz qui s'échappe à travers l'eau est conduit dans un petit vase que l'on entoure d'un mélange réfrigérant pour condenser une petite portion de parachlorure élaylique vaporisé. Dès que l'eau et le parachlorure élaylique sont saturés de gaz chlore, on verse le produit condensé dans le liquide du flacon, on bouche celui-ci, et on l'expose pendant quelques jours aux rayons directs du soleil, sous l'influence desquels la conversion a lieu. On décante l'eau, on lave le liquide oléagineux, on le débarrasse de l'eau, en y introduisant des morceaux de chlorure calcique, et on le distille. Il passe d'abord du parachlorure élaylique non décomposé, tandis que le point d'ébullition s'élève graduellement. Dès qu'il a atteint  $+75$ , on change de récipient, et ce qui passe alors consiste en parachloride acétique, et doit être recueilli tant que le point d'ébullition se maintient à  $+75$ . Mais dès que cette température est dépassée, on change de récipient, parce que le chlorure acétique est alors accompagné de parachlorure formique. Le produit obtenu au commencement de la distillation et avant que le point d'ébullition devienne constant donne, soumis au même traitement, une nouvelle portion de parachlorure.

Le parachlorure acétique est un liquide incolore, éthéré, ayant l'odeur du chlorure élaylique et une densité de 1,372 à  $+16$ . Il bout à  $+75$ , et a, sous forme de gaz, la même densité que le chlorure acétique. Sa composition et son poids atomique coïncident également avec ceux du chlorure acétique. Traité par la potasse, il ne se transforme pas en alcool avec formation de chlorure formique, mais si l'on fait longtemps bouillir la liqueur, il se décompose peu à peu en donnant naissance à de l'acétate et du chlorure potassiques.

*Combinaisons du chlorure acétique avec d'autres corps.* Le chlorure acétique a été obtenu à l'état de combinaison avec l'acide acétique, le sulfure acétique et le chlorure formique.

Le *biaci-chlorure acétique* a été découvert par *Malaguti*, qui lui a donné le nom d'*éther acétique chloruré*. On l'obtient en faisant arriver du gaz chlore sec dans de l'acétate éthylique (éther acétique), entouré d'un mélange frigorifique, qui en maintienne la

température au-dessous de zéro. Le gaz est absorbé avec tant de violence et avec un dégagement de chaleur si fort que, si le refroidissement n'était pas suffisant, la masse serait détruite par la chaleur. La liqueur prend une couleur jaune et augmente considérablement de volume; en même temps, elle se trouve chargée, au bout de quelques heures, d'un excès d'acide chlorhydrique, qui s'échappe en abondance à l'état de gaz. Dès que le dégagement de gaz acide chlorhydrique a diminué, on enlève le mélange frigorifique et on le remplace par de l'eau à la température ordinaire de l'air. Lorsqu'enfin le chlore cesse d'être absorbé, on chauffe graduellement l'eau jusqu'à  $+90^{\circ}$ , température à laquelle on la maintient pendant longtemps, en continuant de faire arriver un courant rapide de chlore. Enfin, on fait bouillir l'eau pendant que le chlore arrive dans le mélange. Lorsqu'on a employé de 50 à 100 grammes d'acétate éthylique, l'expérience exigera deux jours entiers avant que l'action du chlore soit épuisée. On obtient de cette manière un liquide fumant, jaune et acide, que l'on expose, dans un vase ouvert, à la chaleur du bain-marie, jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide chlorhydrique soit chassée. On le porte ensuite au bain d'huile à une température supérieure à  $+100^{\circ}$ , et dès qu'il commence à prendre une couleur plus foncée, on le laisse sur-le-champ refroidir. Ordinairement, cela arrive entre  $+100^{\circ}$  et  $+110^{\circ}$ . On lave alors le liquide avec de l'eau mise par petites portions, et après avoir enlevé ainsi le reste d'acide chlorhydrique, on le sèche dans le vide, à côté de deux vases contenant, l'un de l'acide sulfurique concentré, et l'autre de l'hydrate calcique sec.

On obtient de cette manière un liquide incolore, ayant l'odeur de l'acide acétique concentré, et une saveur piquante qui irrite fortement le gosier. A la température de  $+12^{\circ}$ , il a une densité de 1,301. Il n'est point volatil, et quand on le chauffe jusqu'à  $+110^{\circ}$ , il commence à jaunir et à dégager du gaz acide chlorhydrique. Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout très-bien dans l'alcool et l'éther. Une solution d'hydrate potassique dans l'alcool le dissout et le transforme instantanément en acétate et en chlorure potassiques qui se trouvent entre eux dans le rapport d'un même nombre d'atomes. La potasse dissoute dans l'eau lui fait subir la même décomposition, mais avec plus de lenteur, parce qu'il n'y est point soluble avant d'être décomposé.

D'après l'analyse de *Malaguti*, il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.		Centièmes.
Carbone...	30,644	.. 12	1 at. de chlorure acétique = 4C + 6H + 6Cl	.. 56,65
Hydrogène.	3,818	.. 18	2 at. d'acide acétique... = 8C + 12H	+ 60 .. 43,35
Chlore. ...	45,142	.. 6		
Oxygène...	20,396	.. 6		
			= 12C + 18H + 6Cl + 6O	

Poids atomique, = 2941,8; formule, =  $\text{AcCl}^3 + 2\ddot{\text{A}}\text{c}$ .

*Acî-bichloride acétique*. Il a été également découvert et décrit par *Malaguti*, qui lui a donné le nom d'*ether chloruré*. On l'obtient en traitant l'éther anhydre par le chlore gazeux, et prenant d'ailleurs les précautions déjà indiquées pour la préparation du composé précédent, avec cette seule différence que pour chasser l'acide chlorhydrique on peut chauffer l'acî-bichloride jusqu'à + 135° ou + 140°, avant qu'il commence à se colorer.

C'est un liquide incolore, dont l'odeur et la saveur rappellent celle du fenouil. Sa densité est de 1,5008. Il n'est point volatil, et commence à noircir à + 140° et à dégager de l'acide chlorhydrique. Il est insoluble dans l'eau; mais ce liquide le décompose peu à peu en acide acétique et en acide chlorhydrique, qui se dissolvent dans l'eau. L'acide sulfurique concentré le décompose avec dégagement de gaz acide chlorhydrique. Si l'on soumet le mélange à la distillation, il passe un peu de chloral. La potasse dissoute dans l'eau ne le décompose pas beaucoup plus rapidement que l'eau seule; par la potasse et l'alcool, au contraire, il est décomposé sur-le-champ. Dans les deux cas, il se forme, sur 3 atomes d'acétate potassique, aussi 3 atomes de chlorure potassique. Quand la décomposition a lieu par l'alcool et la potasse, il arrive quelquefois que l'eau fait naître dans la liqueur un faible précipité de chlorure formique, produit accidentel de l'action trop avancée du chlore.

D'après l'analyse de *Malaguti*, l'acî-bichloride acétique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.		Centièmes.
Carbone...	22,708	.. 12	2 at. de chlorure acétique = 8C + 12H + 12Cl	83,928
Hydrogène.	2,829	.. 18	1 at. acide acétique. .... = 4C + 6H +	+ 3O 16,072
Chlore. ...	66,903	.. 12		
Oxygène...	7,560	.. 3		
			= 12C + 18H + 12Cl + 3O	

Poids atomique, = 3969,75; formule, =  $2\text{AcCl}^3 + \ddot{\text{A}}\text{c}$ .

Si l'on traite ce corps par le potassium, la réaction est nulle à froid; mais à l'aide de la chaleur le potassium s'empare de la moi-

tié des équivalents de chlore, avec dégagement d'un gaz qui peut être recueilli sur l'eau, dans laquelle il n'est point soluble. Les propriétés de ce gaz n'ont pas été étudiées, mais *Malaguti* l'a analysé et trouvé qu'il renfermait du carbone, de l'hydrogène, du chlore et de l'oxygène dans un rapport qui se rapproche de très-près de la formule  $12C + 18H + 6Cl + 3O$ . On pourrait en conclure que ce gaz renferme 3 volumes d'acétyle combinés avec 3 équivalents de chlore et avec 3 atomes d'oxygène; mais une pareille combinaison ne permet pas de répartir les atomes d'acétyle d'une manière probable entre ceux de chlore et d'oxygène. Les quantités relatives des éléments s'accordent tout aussi bien avec les poids atomiques suivants :  $8C + 12H + 4Cl + 2O$ , qui peuvent être répartis de manière à donner 1 atome de chlorure acéteux et 1 atome d'acide acéteux. Ce dernier mode d'association offre d'autant plus de probabilité que ces combinaisons ont ordinairement lieu dans des rapports tels que le chlorure et l'oxygène se trouvent au même degré de combinaison. Ce gaz serait alors =  $AcCl^2 + \dot{A}c.$

*Biaci-chloride acétique et biaci-chloride formique.* Cette combinaison a également été découverte par *Malaguti*. Il lui a donné le nom de *formiate d'éther chloruré*. On le prépare en traitant le formiate éthylique (éther formique) par le chlore, d'après le procédé indiqué pour le biaci-chloride acétique. On obtient ainsi un liquide oléagineux, incolore, qui rougit le papier de tournesol, a une saveur amère, et une odeur aromatique. Sa densité est de 1,261 à +16°. Il n'est point volatil, mais commence à se décomposer un peu au-dessus de +100°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. L'eau le décompose très-lentement en acides acétique, formique et chlorhydrique. Il est rapidement décomposé par la potasse dissoute dans l'eau, et donne alors du chlorure, de l'acétate et du formiate potassiques. *Malaguti* ayant analysé ce corps, il trouva que la quantité en chlore était un peu inférieure à celle indiquée par la théorie (1). Mais comme on con-

(1) L'analyse a donné :

Carbone. . . . .	24,04
Hydrogène. . . . .	2,88
Chlore. . . . .	46,73
Oxygène et perte . . . . .	26,35

Cependant, il croit lui-même que ce résultat conduit au nombre relatif d'atomes que nous avons adopté ici.

çoit la composition à *priori* et que la quantité de chlore trouvée par ce chimiste ne s'accorde avec aucune autre formule probable, je n'hésite pas à regarder la composition de ce corps comme il suit :

	Centièmes.	Atomes.	
Carbone...	25,237	.... 18	1 atome de chlorure formique = 2C + 2H + 6Cl
Hydrogène.	2,795	.... 24	2 atomes d'acide formique... = 4C + 4H + 6O
Chlore.	49,571	.... 12	1 atome de chlorure acétique. = 4C + 6H + 6Cl
Oxygène.	22,397	.... 12	2 atomes d'acide acétique. ... = 8C + 12H + 6O
			= 18C + 24H + 12Cl + 12O

Poids atomique, 5357,82 ; formule, = (FoCl<sup>3</sup> + 2Fö) + (AcCl<sup>3</sup> + 2Äc).

*Combinaisons du sulfide acétique avec l'acide acétique et avec le chlorure acétique.* C'est également *Malaguti* qui a découvert ces combinaisons. Si l'on introduit de l'aci-bichlorure acétique dans une cornue tubulée, munie d'un récipient tubulé, et qu'on le chauffe au bain-marie jusqu'à + 90° ou 100° pendant qu'on y fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique, il se forme de l'acide chlorhydrique ; l'acétyle se combine avec le soufre, et la nouvelle combinaison, formée de sulfide acétique, d'acide acétique et de chlorure acétique, passe dans le récipient. Mais on n'en obtient pas beaucoup avant que le résidu contenu dans la cornue se trouve noirci et détruit par l'acide chlorhydrique formé.

Le produit de la distillation se prend, au bout de 24 à 48 heures, en une masse cristalline et molle. On le place sur du papier joseph, qui absorbe un corps oléagineux avec lequel les cristaux sont mêlés ; ensuite on le comprime entre des doubles d'une nouvelle portion de papier joseph. Les cristaux, ainsi débarrassés du liquide adhérent, sont dissous dans la plus petite quantité possible d'alcool anhydre bouillant. Par le refroidissement, ils se déposent sous la forme d'aiguilles, longues assez souvent de 2 à 3 lignes. La solution décantée est abandonnée à l'évaporation spontanée, jusqu'à ce qu'elle cesse de donner des cristaux aciculaires. Alors l'eau mère est décantée. Elle contient un corps encore plus soluble, qui, par l'évaporation continuée, se dépose sous forme de cristaux lamelleux. Chaque espèce de cristaux est soumise, à part, à des cristallisations réitérées, par lesquelles l'espèce plus soluble est parfaitement séparée de l'espèce qui l'est moins.

Les cristaux moins solubles sont de l'aci-bisulfide acétique, et se présentent sous la forme d'aiguilles incolores, qui répandent

une légère odeur de chlorure de soufre, quoiqu'elles ne contiennent pas la moindre trace de chlore. Ils fondent entre  $+120^{\circ}$  et  $+123^{\circ}$ , et se prennent, par le refroidissement, en une masse cristalline, dure et cassante. Ils sont insolubles dans l'eau, mais très-solubles dans l'alcool et l'éther. La potasse dissoute dans l'alcool les décompose avec production d'acétate potassique et de sulfure de potassium.

D'après l'analyse de *Malaguti*, ils sont composés de :

Centièmes.	Atomes.		Centièmes.
Carbone...	35,761 .. 12	2 at. de sulfide acétique. = $8C+12H+6S$	74,692
Hydrogène.	4,456 .. 18	1 at. d'acide acétique... = $4C+6H$	+30 25,308
Soufre...	44,881 .. 6		
Oxygène.	11,902 .. 3	= $12C+18H+6S+3O$	

Poids atomique, = 2520,84; formule, =  $2\overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}}$ .

Il est à prévoir que lorsqu'on distille l'aci-bichloride acétique avec un sulfure métallique, par exemple, avec du sulfure d'argent ou de plomb, ou qu'on fait digérer avec ces sulfures une solution alcoolique d'aci-bichloride acétique, celui-ci se convertira en acibisulfide acétique, sans qu'il y ait une perte aussi grande que dans l'expérience précédente, attendu que le sulfure échange son soufre contre du chlore. — *Malaguti* a donné à ce corps le nom d'*éther sulfuré*.

Les cristaux lamelleux consistent en une combinaison d'acibisulfide acétique et d'aci-bichloride acétique. Ils se présentent sous forme de feuilles incolores qui sont grasses au toucher, ont une odeur désagréable, fondent entre  $+70^{\circ}$  et  $+72^{\circ}$ , et reprennent, par le refroidissement, la forme cristalline et lamelleuse. — Cette combinaison est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'alcool et l'éther. Par une solution de potasse dans l'alcool, elle est décomposée avec formation d'acétate potassique, de sulfure et de chlorure de potassium.

D'après les expériences de *Malaguti*, elle est composée de :

Centièmes.	Atomes.		
Carbone...	27,777 .. 24	1 at. d'aci-bisulfide acétique. = $12C+18H$	+65+30
Hydrogène.	3,462 .. 36	1 at. d'aci-bichloride acétique = $12C+18H+12Cl$	+30
Chlore...	40,921 .. 12		
Soufre...	18,596 .. 6	= $24C+36H+12Cl+6S+6O$	
Oxygène.	9,244 .. 6		

Son poids atomique est 6490,59; sa formule, =  $(\overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}}) + (2\text{AcCl}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\text{Ac}})$ . *Malaguti* l'appelle *éther chlorosulfuré*.

Les opinions des chimistes sont encore partagées sur le mode

de composition des corps qui viennent d'être décrits. La manière de voir que j'ai adoptée me paraît la plus probable, parce qu'elle s'accorde parfaitement avec le mode de composition de certaines combinaisons inorganiques correspondantes. Ainsi, nous apprendrons plus tard à connaître une combinaison de l'antimoine avec le soufre et l'oxygène, qui coïncide tellement avec l'aci-bisulfide acétique, qu'il suffit de remplacer, dans la formule de celui-ci, le symbole de l'acétyle par celui de l'antimoine, pour avoir la formule de la combinaison antimonique. *Malaguti*, conduit par la théorie métalectique de *Dumas*, d'après laquelle les corps simples qui en remplacent d'autres jouent ensuite le rôle de ceux-ci, regarda ces combinaisons comme des éthers dans lesquels le soufre et le chlore joueraient le rôle de l'hydrogène : de là les noms qu'il leur donna. *Liebig* les considère comme des oxychlorures et des oxysulfures d'acétyle; mais il réduit les atomes au plus petit nombre possible, par exemple, à  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$  ou même  $\frac{1}{6}$  du nombre d'atomes que je viens d'indiquer. Cependant cette réduction, même au plus petit nombre d'atomes, qui, du reste, n'est justifiée par aucun fait, s'oppose à ce qu'on se fasse une idée claire de la composition de ces corps. En effet, les opinions ne sont pas partagées sur le nombre d'atomes contenus dans l'acétate éthylique, qui est  $= 8C + 16H + 4O$ . Or, en cherchant à réduire les atomes au plus petit nombre possible, c'est-à-dire à  $2C + 4H + O$ , on voit de suite qu'on ne saurait arriver de cette manière à se faire une idée de la composition rationnelle de ces corps.

*Combinaisons de l'acétyle avec le brôme. Brômure acétique.* On obtient ce corps à l'aide du brômure élaylique de la même manière que le composé chloré correspondant; mais on ne peut conduire le gaz au travers de l'acide sulfurique, qui le décomposerait; il faut le faire passer au travers d'une colonne d'eau étroite et élevée, puis sur du chlorure de calcium, avant de le recueillir dans des cloches pleines de mercure. Le gaz ressemble au chlorure, mais il se condense plus facilement, et on peut l'obtenir à l'état liquide en le refroidissant dans un petit récipient entouré d'un mélange de sel marin et de glace concassée. Dans cet état, il forme un liquide incolore, fluide, d'une odeur d'oignon, et ayant une densité de 1,52. Il entre en ébullition au-dessous de 0°. Sa densité à l'état gazeux est de 3,691. Sa composition est :



	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	22,83	4
Hydrogène.....	2,84	6
Brôme.....	74,33	3

Poids atomique, 1310,26; formule, = AcBr. Si le bromure acétique est composé de 1 volume d'acétyle gazeiforme et de 1 volume de brôme gazeux, réunis sans condensation, sa densité à l'état de gaz est 3,6303.

Le bromide acétique a été également découvert par *Regnault*. On l'obtient à l'aide du composé précédent, en introduisant un peu de brôme dans le gaz. Mais la combinaison ne s'opère que sous l'influence directe de la lumière solaire. Le gaz est condensé par le brôme en un liquide auquel on peut enlever un excès de brôme par une petite portion de lessive de potasse étendue. Cependant le mieux est d'employer un léger excès de gaz, parce qu'un excès de brôme ne tarde pas à réagir sur le bromide acétique, réaction qui se manifeste par un dégagement d'acide bromhydrique.

Le bromide acétique est un liquide incolore, si pesant qu'il tombe au fond de l'acide sulfurique. Son point d'ébullition est supérieur à + 100°. Il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	9,181	4
Hydrogène.....	1,145	6
Soufre.....	89,674	6

Son poids atomique est de 3272,87; sa formule, = AcBr<sup>2</sup>.

Si l'on mêle le brôme acétique gazeux avec un volume égal au sien de chlore, et qu'on expose le mélange à la lumière solaire, les deux gaz se condensent en un liquide qui ressemble parfaitement au bromide acétique; mais il consiste en une combinaison de 1 atome de bromide acétique avec 2 atomes de chlorure acétique, = AcBr<sup>2</sup> + 2AcCl<sup>2</sup>.

Parmi les combinaisons de l'acétyle avec l'iode, on ne connaît jusqu'à présent que l'iodure acétique. On l'obtient comme le composé précédent, en traitant l'iodure élaylique par l'iode, et c'est également *Regnault* qui l'a découvert. Il est moins volatil que celui-ci; il ne se dégage de l'alcool qu'entre + 50° et + 60°; et on peut le recueillir dans un récipient refroidi. Il passe en même temps un peu de gaz élayle avec une petite quantité de vapeur d'iodure, ce qui paraît indiquer que, différent en cela des combinaisons

précédentes, l'iodure élaylique peut éprouver simultanément plusieurs espèces de compositions par l'hydrate potassique. L'iodure ressemble parfaitement au brômure.

*Regnault* a fait de vains efforts pour réduire l'acétyle de ces combinaisons. Il a placé du potassium dans le brômure liquide. Le potassium s'est entouré d'une croûte de brômure potassique, après quoi la réaction a cessé. La vapeur du brômure, dirigée sur du fer chauffé, n'a réagi qu'à une température capable de décomposer l'acétyle devenu libre en carbone et en gaz carbures hydrogènes.

### 3. *Acide tartrique.*

Le nom de cet acide et celui de son radical sont tirés du tartre ou de la masse qui se dépose des vins conservés dans des tonneaux. Le tartre contient, outre différentes substances organiques, auxquelles il doit sa couleur brune ou jaunâtre, un sel acide, composé de 1 atome de potasse et de 2 atomes d'acide tartrique. C'est ce sel qui, à l'état de pureté, constitue la crème de tartre des pharmaciens.

Pendant longtemps les chimistes du siècle précédent se posèrent en vain le problème de reconnaître la nature du corps contenu dans la crème de tartre, indépendamment de la potasse qui reste après la combustion de ce sel. Ce problème fut enfin résolu par *Scheele*, et c'est par cette découverte que débuta ce chimiste extraordinaire. Il donna au nouvel acide le nom d'*acidum tartari*.

L'acide tartrique se prépare en grand, et se rencontre dans le commerce. Sa préparation s'effectue de la manière suivante : On mêle intimement 1 partie de craie réduite en poudre fine par la lévigation, avec 4 parties de crème de tartre (bitartrate potassique), et on projette le mélange par petites portions dans un vase, dans lequel de l'eau est maintenue à l'état d'ébullition. A chaque portion du mélange qu'on met dans l'eau, il se produit une effervescence provenant de ce que la moitié de l'acide de la crème de tartre s'unit à la chaux de la craie, et chasse l'acide carbonique de celle-ci. Dès que l'effervescence a cessé, on ajoute au liquide une nouvelle portion du mélange, et on continue ainsi jusqu'à ce qu'après en avoir mis la dernière portion, tout dégagement d'acide carbonique ait cessé. L'acide tartrique s'est alors partagé entre la chaux et la potasse. Le tartrate calcique, qui est insoluble,

occupe le fond du vase, tandis que le tartrate potassique se trouve dissous dans la liqueur. On décante la solution dès qu'elle s'est éclaircie, on porte le dépôt de sel calcaire sur une toile à filtrer, et on le lave. La liqueur décantée et filtrée peut servir à la préparation d'une quantité de tartrate calcique aussi grande que celle déjà obtenue; il suffit, pour cela, de la mêler avec la solution d'un sel calcique, par exemple, de chlorure calcique, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien. Le précipité est du tartrate calcique; la liqueur, au contraire, contient en dissolution du chlorure potassique. On la décante et on verse sur le précipité une pareille quantité d'eau pure avec laquelle on l'agite bien. Dès que la liqueur s'est éclaircie, on la décante de nouveau, on met le sel calcique sur une toile à filtrer, et on le lave bien. Des deux portions de tartrate ainsi obtenues, l'acide tartrique est extrait au moyen de l'acide sulfurique.

Le tartrate calcique préparé, comme nous venons de le dire, au moyen de 4 parties de crème de tartre, exige, pour la saturation de la chaux qu'il contient, 2,1 partie d'acide sulfurique concentré, mais on prend toujours un peu plus de ce dernier, parce qu'on sait, par expérience, que l'acide tartrique cristallise mieux d'une eau-mère contenant de l'acide sulfurique libre; de plus, on obtient, lorsqu'on a pris trop peu d'acide, une solution de tartrate calcique dans l'acide tartrique, qui se réduit par l'évaporation en un sirop dépourvu de la propriété de fournir des cristaux.

L'acide sulfurique est étendu de 3 à 4 fois son poids d'eau et mis en digestion avec le tartrate calcique lavé et encore humide, jusqu'à ce que ce sel soit entièrement transformé en sulfate calcique. Le dernier sel est également très-peu soluble. On le sépare de la liqueur par la filtration à travers une toile, et on le comprime entre des plaques de plomb bien nettoyées; puis on le lave à l'eau, pour en extraire une petite portion de solution d'acide tartrique qu'il retient encore. Les eaux de lavage sont évaporées jusqu'à un certain point, et employées ensuite à étendre l'acide sulfurique qui doit servir à la préparation d'une nouvelle portion d'acide tartrique.

La liqueur claire qui a passé à travers le filtre, ainsi que celle exprimée du sulfate calcique, est concentrée jusqu'à un certain point, dans des chaudières de plomb lorsqu'on opère en grand, ou dans des capsules de porcelaine quand on n'a que peu de liquide. Il se dépose du sulfate calcique que l'on sépare de la li-

queur en filtrant celle-ci. La solution, placée dans un endroit chaud, fournit, par l'évaporation spontanée, des cristaux d'acide tartrique. Ordinairement, l'acide qui cristallise en premier lieu est coloré en jaune ou même en brun. Cette teinte provient d'une action catalytique de l'acide sulfurique en excès, par laquelle une petite portion d'acide tartrique est convertie en acide formique, qui se vaporise, et en un corps semblable à l'humus, qui reste dissous et colore la liqueur. L'eau-mère étant décantée et évaporée à une douce chaleur, elle donne encore plus de cristaux, mais ils sont de plus en plus colorés. On laisse bien égoutter la masse cristalline brune, on la redissout dans l'eau, et on met digérer la solution avec du charbon animal jusqu'à ce qu'elle soit décolorée; alors on l'évapore de nouveau de manière à la faire cristalliser.

L'acide tartrique du commerce, quoique incolore, est rarement pur de tout mélange d'acide sulfurique. On découvre la présence de cet acide en dissolvant un peu d'acide tartrique dans l'eau, et versant dans la liqueur une goutte de solution de chlorure barytique, qui produit un précipité de sulfate barytique. Le chlorure barytique mis en excès précipite aussi du tartrate barytique; mais ce dernier sel se redissout quand on ajoute de l'acide chlorhydrique, tandis que le sulfate barytique est insoluble. Pour débarrasser l'acide tartrique de l'acide sulfurique, on le dissout dans l'eau, on chauffe doucement la solution, et on y ajoute, en la remuant, de petites portions de carbonate plombique. L'acide sulfurique se combine alors avec l'oxyde plombique, et se précipite en même temps qu'un peu de tartrate plombique. On verse alors quelques gouttes de la solution claire de l'acide traité, comme nous venons de le dire, dans une solution de chlorure barytique mêlée d'acide chlorhydrique, et dès qu'il ne se forme plus de précipité, on filtre la liqueur. Comme elle contient un peu de tartrate plombique, on y fait passer un courant de gaz sulfure hydrique, pour précipiter le plomb à l'état de sulfure. La liqueur éclaircie est ensuite filtrée et évaporée jusqu'à cristallisation. Si c'est de l'acide tartrique coloré qui a subi cette purification, la matière colorante entre en combinaison avec le sulfure de plomb, et la liqueur se décolore. Cet effet est dû à ce que le sulfure de plomb, comme le charbon, a de la tendance à se combiner avec différentes matières colorantes du règne végétal.

L'acide tartrique s'obtient à l'état de cristaux incolores qui af-

fectent la forme de prismes quadrilatères, obliques, à base rhomboïdale; d'un côté, ils sont tronqués, et de l'autre, terminés par des sommets dièdres; ou bien il forme des prismes hexaèdres, dont deux faces s'élargissent souvent au point de convertir les cristaux en tables, tronqués d'un côté, et terminés de l'autre par des pyramides triangulaires. Les cristaux contiennent 1 atome d'acide tartrique combiné avec 1 atome d'eau, et n'abandonnent cette dernière qu'à une température élevée. Par suite de leur conformation dissymétrique, ces cristaux développent, comme la tourmaline, de l'électricité polaire, quand on les chauffe. L'extrémité tronquée se constitue alors en pôle positif, tandis que l'extrémité terminée en pointe devient le pôle négatif; par le refroidissement, l'inverse a lieu. Cette polarité est tout aussi forte que celle de la tourmaline, et les plus petits cristaux suffisent pour la développer. C'est *E. Simon* qui a découvert cette propriété de l'acide tartrique.

L'acide tartrique n'a point d'odeur; sa saveur est fortement acide et un peu amère. La densité des cristaux est = 1,75. L'acide tartrique se dissout dans 1  $\frac{1}{2}$  fois son poids d'eau froide, et dans la moitié de son poids d'eau bouillante. La solution aqueuse de cet acide produit, à la lumière polarisée, l'espèce de réfraction qui a reçu le nom de *polarisation circulaire*. — Lorsqu'on conserve pendant longtemps une solution d'acide tartrique dans l'eau, elle moisit peu à peu et se transforme, à ce qu'on assure, en acide acétique. L'acide tartrique est dissous par l'alcool tant anhydre qu'étendu d'eau; mais l'alcool anhydre subit par l'acide une altération que je décrirai avec soin à l'article *Alcool*, et qui consiste en ce qu'il est transformé en bitartrate éthylique.

En chauffant l'acide tartrique avec précaution, on peut en expulser l'eau qu'il contient, de sorte que l'acide est obtenu à l'état anhydre. Cette manière de se comporter fut découverte en 1830 par *Braconnot*, et examiné plus complètement en 1836 par *Frémy*. Mais ces deux chimistes crurent que l'acide avait revêtu une autre modification isomérique. L'acide perd d'abord  $\frac{1}{4}$  de son eau, et contracte avec le reste une combinaison déterminée. Ensuite il forme une autre combinaison avec la moitié de l'eau, et finit par devenir tout à fait anhydre.

Lorsqu'on chauffe quelques grammes d'acide tartrique (il est difficile de faire agir la chaleur uniformément sur une quantité

d'acide plus grande) dans une capsule de porcelaine, au bain d'huile, jusqu'à  $+ 200^{\circ}$ , température qui ne doit pas être dépassée, et qu'on les maintient pendant quelque temps en fusion à cette température, en s'arrêtant avant que l'acide se colore en jaune, on trouve qu'il a changé de propriétés. Il ne se solidifie pas par le refroidissement, mais forme un sirop visqueux et gluant qui attire l'humidité de l'air. Par la fusion, il a perdu  $\frac{1}{4}$  de son eau, et consiste, par conséquent, en une combinaison chimique de 1 atome d'acide tartrique anhydre avec 3 atomes d'acide aqueux. Dissous dans cet état dans l'eau, il reprend, au bout de 24 heures (ou sur-le-champ lorsqu'on fait bouillir la solution) l'eau qu'il avait perdue, et se transforme de nouveau en acide tartrique cristallisable. Si on le sature avec du carbonate barytique ou calcique, immédiatement après l'avoir dissous dans l'eau, il forme, avec ces terres, des sels solubles. L'acide tartrique aqueux, au contraire, donne avec elles des sels insolubles dans l'eau, de sorte que si une portion de l'acide soumise à l'action de la chaleur est restée sans éprouver d'altération, cette portion est précipitée par les terres, et peut être séparée du reste par la filtration. Si l'on ajoute de l'alcool à la liqueur filtrée, le sel terreux se précipite sous forme d'une masse gluante, qui, après avoir été lavée à l'alcool, peut être séchée dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, et se conserve alors sans subir d'autre changement. Lorsqu'on dissout le sel barytique dans l'eau, qu'on le décompose immédiatement après avec la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la solution de la baryte, qu'on filtre la liqueur et qu'on l'évapore rapidement dans le vide, au-dessus d'une grande surface d'acide sulfurique, on obtient l'acide tartrique dans le même état. Si l'on a employé trop d'eau, et que l'évaporation s'opère lentement, on obtient, ou un sirop mêlé de cristaux, ou seulement de l'acide cristallisé. Si l'on dissout dans l'eau un de ces sels terreux, la solution devient acide quand on la fait bouillir, parce que l'acide anhydre reprend l'eau et abandonne le tartrate neutre ordinaire. *Frémy*, en analysant les sels terreux, trouva qu'ils étaient composés de 3 atomes de base, combinés avec 4 atomes d'acide tartrique. Ceci veut dire que si l'acide sirupeux est composé de 3 atomes d'acide aqueux et de 1 atome d'acide anhydre, l'acide aqueux s'est seul combiné avec la base employée à la saturation,

et que l'atome d'acide anhydre est resté en combinaison avec les 3 atomes de sel. *Frémy* donna à cet acide le nom d'*acide tartrali-que*. Il est douteux qu'on puisse jamais l'obtenir en combinaison avec les alcalis, parce que, sous l'influence énergique de ceux-ci, la partie anhydre de l'acide passe à l'état actif, et donne alors naissance à un tartrate alcalin ordinaire.

L'acide précédent, obtenu à  $+200^{\circ}$ , étant refroidi jusqu'à  $+180^{\circ}$  et maintenu à cette température pendant quelque temps, abandonne encore plus d'eau, jusqu'à ce qu'il n'y reste que la moitié de l'eau primitive. L'acide contient alors 1 atome d'acide aqueux et 1 atome d'acide anhydre. Mais cet acide se comporte comme le précédent, et l'on obtient, en le saturant par le carbonate barytique ou calcique, des sels composés de 1 atome de tartrate et de 1 atome d'acide anhydre dépourvu d'action. *Frémy* désigna cet acide sous le nom d'*acide tartrélique*.

Cet acide ressemble d'aspect au précédent. Il est sirupeux, et, par suite de l'action prolongée de la chaleur, légèrement coloré en jaune. Il attire l'humidité de l'air; il forme avec la baryte et la chaux des sels qui s'obtiennent comme les précédents et leur ressemblent parfaitement d'aspect. Cet acide et les sels qu'il forme se convertissent, sous l'influence des mêmes circonstances, en acide tartrique aqueux ordinaire, ou bien en tartrates ordinaires et en acide tartrique libre.

*Frémy* trouva que quand son acide tartrélique, après avoir commencé à jaunir, était maintenu plus longtemps encore à la température de  $+180^{\circ}$ , il perdait une nouvelle portion d'eau, et formait ensuite avec la baryte, la chaux et l'oxyde plombique, des sels qui contenaient plus de 2 atomes d'acide tartrique sur 1 atome de base, mais n'offraient pas, dans différentes opérations, une composition constante. Cette circonstance paraît démontrer qu'il existe encore une combinaison formée peut-être de 1 atome d'acide tartrique aqueux et de 2 atomes d'acide anhydre, mais qu'il est difficile d'obtenir ce degré de combinaison, sans que la composition de l'acide soit altérée sous l'influence commune de la chaleur et de l'air.

L'acide tartrique exposé pendant longtemps à une température de  $+180^{\circ}$  s'obtient à l'état anhydre; mais alors il est toujours fortement coloré. En le chauffant plus rapidement et plus fortement, on peut, d'après *Frémy*, se le procurer à l'état anhydre sans qu'il soit coloré. A cet effet, on chauffe 16 à 20 grammes

d'acide en poudre dans une capsule de porcelaine, placée sur quelques charbons ardents. L'acide entre d'abord en fusion, puis il parcourt rapidement les degrés d'hydratation précédemment cités, et se boursoufle ensuite, au bout de 4 à 5 minutes, en une masse poreuse qui est de l'acide tartrique anhydre. On le retire alors de la capsule, et on l'expose pendant quelque temps dans un bain d'huile, à la température de  $+150^{\circ}$ . Sans cette précaution, il se gonfle dans l'eau, et se transforme en une gelée qu'il est très-difficile de dépouiller, par des lavages, d'un reste de l'acide précédent, non privé d'eau.

Mais après avoir été exposé à cette douce chaleur, l'acide ne se gonfle pas, et peut être lavé avec de l'eau à zéro. Quand les eaux de lavage ne sont plus acides, on sèche rapidement l'acide dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Dans cet état, il se présente sous forme d'une masse blanche et amorphe, qui, portée sur la langue, produit, au bout de quelques instants, une saveur faiblement acide. Il est insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther. Mais l'eau le transforme peu à peu en acide aqueux, et, à la température de l'ébullition, ce changement a lieu en peu d'instant. La potasse caustique le dissout sur-le-champ et forme avec lui du tartrate potassique ordinaire.

En considérant ces rapports, on voit que l'acide tartrique est, à l'état anhydre, un corps dépourvu de tendance de combinaison et sans action sur les bases, et qu'un certain temps est nécessaire pour que ses atomes subissent la transposition en vertu de laquelle l'acide se combine avec les bases. Il en résulte encore que, dans cet état, il se combine, comme copule, dans différentes proportions, avec l'acide aqueux, et entre dans la composition des sels produits par ce dernier acide. Deux ou peut être trois acides tartriques copulés peuvent ainsi prendre naissance, dans lesquels la copule n'est autre chose que de l'acide tartrique anhydre. Les noms vulgaires proposés par *Frémy* peuvent très-bien servir pour désigner provisoirement ces acides. Nous retrouvons ici une manière de se comporter semblable à celle que présente l'acide "phosphorique, savoir : la même facilité de se convertir en acide aqueux, et le même état sirupeux gluant des sels, dans lequel s'obtiennent les sels dont l'acide est copulé avec de l'acide phosphorique anhydre. De plus, l'analyse des tartrates, qui sera donnée à l'histoire des sels, nous montrera aussi des combinaisons ana-



logues à celles que forme l'acide phosphorique anhydre, en se combinant dans différentes proportions avec les phosphates. Il est donc évident que ces phénomènes sont de la même nature.

L'acide tartrique n'est point volatil. Exposé à une température supérieure à celle où il perd son eau, il se décompose et donne naissance à deux acides volatils qui seront décrits à la chimie végétale.

En dissolvant l'acide tartrique cristallisé dans de l'acide sulfurique concentré, on obtient un liquide incolore qui, après avoir été doucement chauffé, contient, en combinaison, de l'acide sulfurique avec 2 atomes d'eau, et qui, suivant l'excès d'acide sulfurique, renferme de l'acide tartralique ou de l'acide tartrélique.

Si l'on étend alors l'acide d'un peu d'eau, et qu'on le sature par le carbonate barytique, il se précipite du sulfate barytique, et il reste dans la dissolution du tartrate ou du tartrélate barytique ou un mélange des deux. Ces sels peuvent être obtenus par la précipitation de la liqueur au moyen de l'alcool. Néanmoins, l'acide sulfurique n'a pas le pouvoir de produire de l'acide tartrique anhydre.

L'acide tartrique est composé, à l'état anhydre, de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	36,403	4
Hydrogène.....	3,024	4
Oxygène.....	60,573	5

Son poids atomique est de 825,44; sa formule,  $=C^4H^4+5O$ , ou  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$ . Sa capacité de saturation est égale à  $\frac{1}{5}$  de l'oxygène qu'il contient, ou 12,116. L'acide aqueux,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$ , contient 88,007 d'acide, et 11,993 d'eau, et son poids atomique est 937,92. L'acide tartralique,  $3\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}+\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$ , est composé de 77,266 d'acide aqueux, et 23,934 d'acide anhydre, et son poids atomique est  $=3639,2$ . Enfin l'acide tartrélique,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}+\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$ , renferme 53,188 d'acide aqueux et 46,812 d'acide anhydre, et son poids atomique est  $=1763,36$ . 1 atome du premier acide sature 3 atomes de base, tandis que 1 atome du dernier ne sature que 1 atome de base, par des raisons indiquées précédemment.

L'acide tartrique est un acide fort. Par suite de la propriété dont il jouit, de former avec les alcalis des sels acides peu so-

lubles, il précipite la majeure partie de l'alcali des sels alcalins à acide plus fort, quand on le mêle avec les solutions de ces sels. L'action est surtout prononcée lorsqu'on opère sur des sels potassiques; et pour cette raison l'acide tartrique sert souvent de réactif pour reconnaître la potasse. Les surtartrates alcalins peuvent être saturés par des oxydes métalliques, et forment avec eux des sels doubles. Si l'on opère la saturation par l'oxyde antimonique, on obtient un sel double qui présente, à une certaine température, un phénomène de décomposition particulière, par lequel on a été conduit à différentes idées sur la nature de l'acide tartrique. Voici en quoi consiste cette manière de se comporter. Quand on chauffe jusqu'à + 190° ce sel double anhydre, composé de 1 atome de tartrate potassique et de 1 atome de tartrate antimonique, il abandonne 2 atomes d'eau, de sorte que le sel, formé d'abord de  $\text{K}^{\text{C}}\text{H}^{\text{O}}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}\text{C}^{\text{H}}^{\text{O}}^3$  (formule dans laquelle  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}$  représente l'oxyde antimonique), consiste, après avoir perdu cette eau, en  $\text{K}^{\text{C}}\text{H}^{\text{O}}^4 + \overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}\text{C}^{\text{H}}^{\text{O}}^4$ . Il est alors converti en un sel double dont l'acide contient, comparativement à l'acide tartrique, 1 atome d'oxygène, et, dans le radical, 2 atomes d'hydrogène de moins. Cependant le sel n'entre pas en fusion, et les atomes conservent leur position relative; en ajoutant de l'eau, l'acide tartrique est régénéré. Du reste, les sels à acides organiques présentent assez souvent ce phénomène. Ce qu'il y a d'extraordinaire dans le cas présent, c'est qu'aucun autre sel double que produit l'acide tartrique en se combinant, soit avec deux alcalis, soit avec un alcali et un autre oxyde métallique, ne possède cette propriété. En effet, ces sels n'abandonnent l'eau que lorsque l'acide tartrique commence à être décomposé d'une autre manière. Le tartrate antimonique,  $\overset{\cdot\cdot}{\text{Sb}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}}$ , au contraire, perd 1 atome d'eau, et lorsqu'il est combiné avec un autre tartrate, 2 atomes d'eau sont éliminés, parce que l'acide tartrique de l'autre sel subit alors la même altération sous l'influence de l'oxyde antimonique, influence dont on ne connaît pas la nature. Je reviendrai sur cet objet en décrivant le tartrate antimonique. Quant à présent, j'ajouterai seulement que, suivant l'opinion de plusieurs chimistes, l'eau éliminée dans ce cas ne doit pas être considérée comme étant formée sous l'influence d'une température élevée aux dépens des principes constituants de l'acide, mais comme étant combinée d'a-

vance à l'état d'eau, avec l'acide tartrique et ses sels, et cela même dans les cas beaucoup plus nombreux où elle ne peut être expulsée par la chaleur. Mais aucune des conjectures émises, dans cette manière de voir, sur la composition rationnelle de l'acide tartrique, ne mérite ici d'être prise en considération.

L'acide tartrique est fréquemment employé dans les arts et en médecine; en chimie, il sert souvent de réactif.

*Le tartryle* n'est connu qu'en combinaison avec l'oxygène, et jusqu'à présent on n'a pu le faire passer de ces combinaisons à d'autres avec le chlore ou avec le soufre. Il est formé, ainsi que nous l'avons vu, de 4 atomes de carbone et de 4 atomes d'hydrogène. Sa composition en centièmes est la même que celle du formyle, mais son poids atomique est le double de celui du formyle. *Liebig* regarde comme probable la formule de l'acide tartrique  $= 2Fo + 5O$ . Ce qui parle en faveur de cette formule, c'est que tous les acides qui contiennent 5 atomes d'oxygène combinés avec un radical simple renferment constamment 2 atomes de ce dernier. D'un autre côté, cette manière de voir ne se trouve appuyée d'aucune autre circonstance. D'après elle, l'acide tartrique devrait être transformé, en passant à un plus haut degré d'oxydation, en 2 atomes d'acide formique. Or, cela n'arrive pas; il donne seulement 1 atome d'acide formique, tandis que l'autre moitié du radical est convertie, par oxydation, en eau et en acide carbonique. Lorsqu'on fait digérer du tartrate plombique récemment précipité avec du suroxyde de plomb, composé de 1 atome de plomb et de 2 atomes d'oxygène, 1 atome de chacun de ces corps devrait donner naissance tout juste à 2 atomes de formiate plombique; au lieu de cela, on obtient, avec 1 atome de tartrate plombique, 1 atome de formiate et 2 atomes de carbonate plombiques, combinés avec 1 atome d'hydrate plombique. Dans d'autres cas, où l'acide tartrique est oxydé, on obtient, outre l'acide formique, constamment de l'acide carbonique et de l'eau. Il paraît résulter de là que le tartryle est autre chose que 2 atomes de formyle.

Du reste, nous avons plusieurs autres acides végétaux dont le radical est composé de  $C^4H^4$ , savoir : l'acide paratartrique (acide racémique), qui est parfaitement isomérique avec l'acide tartrique; l'acide citrique et l'acide malique, acides que je décrirai dans la chimie végétale, et qui sont également isomériques l'un avec l'autre; enfin l'acide succinique, que je vais décrire.

4. *Acide succinique.*

L'acide succinique se rencontre dans le succin, d'où il a tiré son nom, ainsi que le *succinyle*, son radical. Anciennement l'acide succinique fut connu sous le nom de *sal succini*.

Le succin est une résine fossile que la mer rejette sur les côtes du sud-est de la mer Baltique, mais qu'on trouve aussi dans le sein de la terre en quelques autres lieux. Cet acide existe également, quoiqu'en très-petite quantité, dans les résines de quelques conifères, d'après les données de *Lecanu*, *Serbat* et *Unverdorben*. On le retire du succin par la distillation sèche ; mais on peut l'extraire aussi de cette substance réduite en poudre fine, tant par l'éther que par la digestion avec une dissolution étendue de carbonate potassique, comme je le ferai voir en donnant la description spéciale du succin.

La distillation du succin peut être exécutée dans une cornue de verre munie d'un récipient tubulé ; mais en grand on y procède ordinairement dans des cornues de fer, en opérant sur plusieurs livres à la fois. Le succin donne d'abord une eau jaunâtre et acidule ; vient ensuite une huile jaunâtre ténue, avec du gaz carbure dihydrique et de l'acide carbonique, pour l'issue desquels le récipient doit être tubulé ; en même temps, il se dépose des cristaux jaunâtres dans le col de la cornue et à la partie supérieure du récipient. Peu à peu l'huile brunit de plus en plus, et alors il ne se forme plus de cristaux. Sur la fin, l'huile devient noire et épaisse comme de la poix. Les cristaux qui se trouvent dans le col de la cornue sont de l'acide succinique, sali par de l'huile empyreumatique.

C'est dans les fabriques où l'on grille le succin pour la préparation des vernis qu'on obtient surtout beaucoup d'acide succinique, car le meilleur moment pour arrêter le grillage destiné à rendre le succin soluble dans l'alcool et les huiles grasses est précisément celui où cesse le développement de l'acide. Ordinairement, on compte une demi-once d'acide succinique par livre de succin. Suivant *Barth*, on en obtient le double en pulvérisant le succin, le mêlant, avant de le distiller, avec un vingt-quatrième à un seizième d'acide sulfurique et un vingt-quatrième d'eau, et le grillant, dans un vase plat, jusqu'à ce que la masse soit devenue d'un brun café.

L'acide obtenu est jaune ou brun jaunâtre et très-sali par de l'huile, dont on a de la peine à le débarrasser. On le dissout dans l'eau produite par la distillation du succin, et on le filtre à travers du papier humide, qui retient l'huile simplement mêlée avec lui. Quant à la liqueur brune qui traverse le papier, voici comment on la purifie :

1° On la fait digérer avec du charbon animal, et de préférence avec celui qu'on obtient dans la préparation du bleu de Prusse; on la filtre ensuite, puis on fait évaporer et cristalliser la liqueur incolore. Ce procédé ne débarrasse pas l'acide de l'huile qui s'y trouve mêlée, et ne fait que décolorer cette dernière. Aussi, de claire qu'elle était d'abord, la liqueur filtrée redevient peu à peu jaune et brune, à mesure qu'on l'évapore, parce que, pendant cette opération, l'huile s'oxyde et prend une couleur plus foncée,

2° L'acide, dissous et évaporé ensuite, est sublimé dans un matras de verre, mais à la plus douce chaleur possible; pour cela, on se contente de poser les charbons l'un après l'autre sous le matras. L'acide qui résulte de cette opération est blanc comme la neige et brillant.

3° On sature l'acide impur avec du carbonate potassique, dont il ne faut pas, toutefois, mettre un excès; après quoi l'on fait bouillir le succinate potassique avec du charbon animal en poudre; on filtre la liqueur, et on y verse de l'acétate plombique, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité. Le succinate plombique qui se précipite est ensuite bien lavé avec de l'eau froide et délayé dans l'eau. On y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique jusqu'à ce que la liqueur soit parfaitement saturée de ce gaz. L'acide succinique se dissout alors, tandis que le sulfure de plomb reste sans se dissoudre et à l'état de combinaison avec la substance qui, auparavant, avait coloré l'acide. Le mélange est filtré et le sulfure plombique lavé à l'eau pure, dans laquelle on a préalablement fait dissoudre un peu de sulfide hydrique. Cette précaution est nécessaire, car le sulfure de plomb ne peut presque jamais être lavé sans que l'eau de lavage se charge de plomb, effet dû à ce qu'une petite portion de plomb, oxydée aux dépens de l'air, se dissout dans la liqueur encore légèrement acide. La liqueur claire cristallise par l'évaporation jusqu'à la dernière goutte. — On a aussi proposé de purifier l'acide succinique en le faisant bouillir avec de l'acide nitrique, qui détruit l'huile sans attaquer l'acide;

mais alors ce sont les produits de la décomposition de l'huile qui altèrent sa pureté.

*Bromeis* a découvert un procédé par lequel cet acide est obtenu comme produit d'une réaction chimique. On traite l'acide stéarique ou l'acide margarique ou un mélange des deux (la graisse solide, qui sert à préparer des bougies) à la température de l'ébullition par l'acide nitrique, jusqu'à ce que celui-ci n'exerce plus d'action. L'acide nitrique est décomposé, et les acides gras sont convertis en acide subérique et en acide succinique. Pour chasser l'acide nitrique mis en excès, on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'à siccité, et on traite le résidu par l'eau, qui dissout l'acide succinique et laisse l'acide subérique peu soluble. La solution ayant été évaporée à sec au bain-marie, on sublime la masse qui reste à l'aide d'une douce chaleur; l'acide subérique qui salissait l'acide succinique reste alors, ou bien il est détruit en laissant un peu de charbon.

L'acide succinique donne des cristaux incolores et translucides, qui sont des prismes droits terminés par quatre facettes placées sur les angles latéraux, et dont la densité est de 1,55. Ces cristaux sont de l'acide succinique aqueux. Il a une saveur particulière, faiblement acide, qui retient toujours quelque chose de l'huile adhérente à l'acide, et qui se conserve presque au même degré dans les succinates. Il est volatil et se sublime sans laisser de résidu lorsqu'il ne contient point d'huile. Vingt-cinq parties d'eau froide et trois d'eau bouillante en dissolvent une d'acide succinique. L'alcool froid le dissout difficilement, mais une partie et demie d'alcool bouillant en opère la solution. Il est peu soluble dans l'éther. Il n'est détruit ni par l'acide sulfurique ni par l'acide nitrique.

L'acide succinique aqueux, chauffé jusqu'à  $+180^{\circ}$ , se fond, et lorsqu'on élève alors rapidement la température jusqu'à  $+235^{\circ}$ , il entre en ébullition et se sublime. Les vapeurs ont une odeur pénétrante qui, d'ordinaire, provoque une toux violente. Si, au contraire, on maintient l'acide à une température de  $+130^{\circ}$  à  $140^{\circ}$ , il abandonne la moitié de son eau, et se sublime peu à peu en aiguilles d'un blanc de neige, qui consistent en une combinaison de 1 atome d'acide anhydre avec 1 atome d'acide aqueux. Si l'on expose l'acide sublimé de nouveau et pendant longtemps à une température de  $+130^{\circ}$  à  $+140^{\circ}$ , il perd encore plus d'eau, et, en

répétant cette opération plusieurs fois, il finit par se sublimer à l'état anhydre. Cependant il s'en décompose chaque fois une petite portion, en donnant un résidu de charbon.

L'acide anhydre s'obtient plus promptement et sans perte quand on mêle l'acide succinique avec de l'acide phosphorique anhydre ou avec de l'acide phosphorique vitrifié et réduit en poudre, et qu'on chauffe le mélange dans un vase sublimatoire. L'acide phosphorique retient alors toute l'eau, et l'acide succinique anhydre se sublime sous la forme d'une masse cristalline blanche. L'acide anhydre entre en fusion à  $+145^{\circ}$ , et bout à  $+250^{\circ}$ . Il se dissout facilement dans l'eau en reprenant l'eau qu'il contenait.

L'acide succinique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	48,043	4
Hydrogène.....	3,991	4
Oxygène.....	47,966	3

Son poids atomique est de 625,44; sa formule,  $=C^4H^4 + 3O$ , ou  $\ddot{S}c$ . Sa capacité de saturation est égale à  $\frac{1}{3}$  de l'oxygène qu'il contient, ou  $=15,989$ . L'acide aqueux,  $\ddot{H}\ddot{S}c$ , est composé de 84,757 d'acide et 15,243 d'eau. Son poids atomique est  $=737,92$ . L'acide sublimé aciculaire,  $\ddot{H}\ddot{S}c^2$ , contient 91,75 d'acide et 8,25 d'eau, et son poids atomique est  $=1363,36$ .

Le gaz de l'acide succinique cité en dernier lieu, c'est-à-dire de l'acide  $\ddot{H}\ddot{S}c^2$ , a, d'après *F. Darcet*, une densité de 3,44708. Si 4 volumes de carbone gazeiforme et 4 volumes de gaz hydrogène se réduisent par la condensation de 8 à 2 volumes, en donnant naissance au succinyle, celui-ci a, à l'état gazeux, une densité de 1,7985, et si 2 volumes de succinyle gazeux s'unissent à 3 volumes de gaz oxygène, pour produire 2 volumes d'acide succinique gazeux, ce dernier a une densité de 3,45636, résultat qui se trouve confirmé par la densité du succinate éthylique, ainsi que je le développerai à l'article *Éthers*. Si, de plus, 2 atomes d'acide succinique gazeux et 1 volume de gaz aqueux se réduisent par la condensation de 3 à 2 volumes, l'acide  $\ddot{H}\ddot{S}c^2$  jouit, à l'état de gaz, d'une densité  $=33,76618$ , donnée supérieure de 0,289 à la densité trouvée. Cette différence s'explique facilement, car il n'est guère possible d'obtenir ce gaz pur de tout mélange, soit avec l'acide anhydre, soit avec l'acide entièrement aqueux, acides qui, tous deux, ont une densité moindre.

L'acide succinique est employé en médecine à l'intérieur, et en chimie pour séparer le fer du manganèse dans l'analyse des corps contenant du fer.

Comme il est fort cher, on le trouve souvent falsifié dans le commerce. On l'imité avec de l'acide tartrique ou du sursulfate potassique, humecté avec de l'huile de succin. Pour s'assurer de son degré de pureté, on le fait chauffer dans une cuiller : s'il est pur, il se volatilise ; s'il est sophistiqué, il laisse, dans le premier cas, beaucoup de charbon, et, dans l'autre, du sulfate potassique. Quelquefois aussi l'acide falsifié n'est que du sel ammoniac mêlé avec de l'huile de succin et un peu d'acide chlorhydrique : alors il se volatilise également, mais il exhale une odeur ammoniacale quand on le mêle avec la chaux.

*Le succinyle* est aussi peu connu que le tartryle, avec lequel il est isomérique. Jusqu'à présent, on n'a pu le faire passer de l'oxygène au soufre ou aux corps halogènes. Le succinyle ne saurait être considéré comme du tartryle, et l'acide succinique n'est pas un degré inférieur d'oxydation du tartryle, puisque l'acide tartrique est détruit par l'acide nitrique et le chlore, qui n'attaquent, ni l'un ni l'autre, l'acide succinique.

L'acide succinique produit avec l'acide sulfurique et l'ammoniaque des combinaisons que je vais décrire succinctement. Ce sont l'acide sulfosuccinique et la succinamide.

*L'acide sulfosuccinique* a été découvert par *Fehling*. On l'obtient en faisant condenser des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans l'acide succinique pur, contenu, sous forme de poudre sèche, dans un vase entouré de glace et d'eau. Ces acides, en se combinant, se convertissent en une masse transparente, sans qu'il se dégage de l'acide sulfureux : celui-ci se forme seulement quand l'acide succinique est sali par de l'huile de succin. Immédiatement après avoir pris naissance, la masse transparente n'est autre chose qu'une combinaison d'acide sulfurique aqueux avec les acides succinique et sulfurique anhydres, et lorsqu'on reprend la masse de suite avec une petite portion d'eau, l'acide succinique s'en sépare sans avoir subi d'altération. Mais si on laisse reposer la masse pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire de l'air, ou qu'on la maintienne pendant 4 ou 5 heures à une température de  $+50^{\circ}$  à  $+80^{\circ}$ , les principes constituants subissent une transposition, et l'on obtient un acide double, composé d'a-



cide sulfurique et d'un acide particulier qui est encore inconnu à l'état isolé, puisqu'on n'est pas encore parvenu à le séparer de l'acide sulfurique. Cet acide double a reçu le nom d'*acide sulfosuccinique*. On le dissout dans l'eau, et, au moyen du carbonate plombique, on en sépare l'acide sulfurique libre. Le double acide formant des sels peu solubles avec les mêmes bases avec lesquelles l'acide sulfurique produit de pareils sels, il faut d'abord tâcher de saturer et de séparer tout l'acide sulfurique, en précipitant le moins possible d'acide double. On ajoute donc à la liqueur de petites portions de carbonate plombique récemment précipité, bien lavé et encore humide, en ayant soin de bien mêler le tout. Dès que l'effervescence a cessé et que la liqueur s'est éclaircie, on en enlève de temps à autre une goutte, à l'aide d'une baguette de verre, que l'on introduit ensuite dans une solution de chlorure barytique mêlé avec un peu d'acide chlorhydrique. S'il se forme un précipité de sulfate barytique, on met une nouvelle portion de carbonate plombique dans la liqueur contenant de l'acide double; quand la réaction a cessé, on soumet la liqueur à une nouvelle épreuve. Dès qu'elle ne trouble plus la solution acide de chlorure barytique, on la filtre pour en séparer le sulfate plombique. Ensuite on la traite par l'acétate plombique dissous, qui précipite un sel plombique contenant l'acide double. On lave bien le précipité, et on le décompose par le gaz sulfide hydrique comme lorsqu'il s'agit de séparer l'acide succinique du succinate plombique. Le double acide reste dissous dans l'eau. On le sépare par filtration du sulfate plombique, et on évapore la solution dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. La liqueur ayant atteint la consistance sirupeuse, l'acide se dépose sous forme de cristaux mous et mamelonnés. Il a une saveur âcre, il ne se volatilise point, et se décompose, quand on le chauffe, en laissant un résidu de charbon et répandant des vapeurs qui ne sont pas suffocantes, et n'irritent pas autant que celles de l'acide succinique. A l'air, il tombe rapidement en déliquescence. L'eau et l'alcool le dissolvent facilement.

L'acide sulfosuccinique, tel qu'il est contenu dans les sels potassique et barytique, séchés à la température de  $+200^{\circ}$ , contient, d'après l'analyse de *Fehling* :

## ACIDE SULFOSUCCINIQUE.

	Centièmes.	Atomes.
Carbone. ....	28,073	8
Hydrogène.....	1,749	6
Oxygène.....	23,356	5
Acide sulfurique....	46,822	2

Poids atomique = 2140,73; = formule,  $C^8H^6O^5 + 2\ddot{S}$ . Il contient, par conséquent, 2 atomes d'acide sulfurique, combinés avec 1 atome d'un acide à radical composé, qui n'est pas l'acide succinique. 1 atome de ce double acide sature 3 atomes de base, et donne ainsi un sel double, composé de 2 atomes de sulfate et de 1 atome du sel de l'acide nouvellement formé. Si l'on ajoute à 1 poids atomique d'acide 2 poids atomiques d'alcali, on obtient un sel acide dans lequel les deux atomes d'acide sulfurique sont saturés; mais l'acide à radical composé ne se sépare pas du sulfate, il reste dans la combinaison, et joue, par conséquent, un rôle double, celui de copule, par rapport à l'acide sulfurique, et celui d'un acide pouvant être saturé par des bases, manière de se comporter peu ordinaire.

Ce double acide est produit par 2 atomes d'acide succinique aqueux, =  $2\ddot{H}\ddot{S}c$ , et 3 atomes d'acide sulfurique anhydre, =  $3\ddot{S}$ , qui donnent naissance à 1 atome de  $\ddot{H}\ddot{S}$  libre, et 1 atome de  $C^8H^6O^5 + 2\ddot{H}\ddot{S}$ . Ce produit renferme 3 atomes d'eau, dont 2 seulement étaient contenus dans l'acide succinique employé. Le troisième atome s'est formé aux dépens des principes constituants de cet acide, et par suite de la tendance de l'acide sulfurique anhydre à se combiner avec l'eau. En retranchant de 2 atomes d'acide succinique anhydre, =  $8C + 8H + 6O$ , 1 atome d'eau =  $2H + O$ , il reste  $C^8H^6O^5$ , qui constituent l'acide à radical composé, lequel se combine, suivant l'analyse, avec 2 atomes d'acide sulfurique, pour produire l'acide double.

*Fehling* a considéré tout autrement la composition de cet acide. Il admet que les sulfosuccinates à 3 atomes de base renferment 1 atome d'eau qu'on ne peut éliminer par la chaleur, sans décomposer le sel, et il envisage cette eau comme 1 atome de base; de sorte que l'atome de cet acide saturerait, suivant lui, 4 atomes de base. Les raisons dont il appuie sa manière de voir sont tirées d'un sous-sel plombique dans lequel il trouva 1 atome d'acide combiné avec 4 atomes d'oxyde plombique. Ce sel, séché à une température suffisante pour expulser l'eau, et soumis en-

suite à l'analyse, était composé de telle manière que sur 1 atome d'acide il contenait 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène de moins que ne l'indique le résultat susmentionné de l'analyse du sel potassique ou barytique. De plus, ce chimiste admet que, par suite de la réaction de l'acide sulfurique sur l'acide succinique, un double atome d'hydrogène est abandonné par chacun des deux atomes d'acide succinique, et que l'un de ces doubles atomes convertit les deux atomes d'acide sulfurique anhydre en 1 atome d'acide hyposulfurique, tandis que l'autre forme, avec un atome d'oxygène enlevé à l'acide succinique, de l'eau, laquelle se combine avec l'acide sulfurique non décomposé, d'où résulte la formule  $C^3H^4O^5 + \ddot{S}$ . Cet acide possède, d'après l'opinion de *Fehling*, la propriété de saturer 4 atomes de base. Mais il est évident que cette manière de voir n'est pas exacte, puisqu'elle ne rend pas compte de la grande capacité de saturation de cet acide. En admettant avec lui que le sel potassique de cet acide renferme, après la dessiccation à  $+200^\circ$ , 1 atome d'eau qui ne peut être éliminé (chose possible, mais qui a besoin d'être confirmée), le double acide est composé, à l'état aqueux, de  $\dot{H}C^3H^4O^5 + 2\dot{H}\ddot{S}$ , et à l'état anhydre, de  $C^3H^4O^5 = 2\ddot{S}$ , formule qui explique parfaitement la capacité de saturation.

La *succinamide* a été découverte par *F. Darcet*. Sa composition est analogue à celle de l'oxamide. Je rappelle ici que l'oxamide est produite par l'oxalate ammonique neutre, en vertu d'une réaction par laquelle 2 atomes d'hydrogène de l'ammoniaque et 1 atome d'oxygène de l'acide s'échappent à l'état d'eau, tandis que le corps amide reste à l'état de combinaison avec un degré inférieur d'oxydation du radical de l'acide. On a lieu de supposer que cette réaction est produite seulement avec des acides dont le degré d'oxydation immédiatement inférieur ne jouit pas des propriétés d'un acide, et que par cela même des combinaisons analogues ne peuvent être obtenues avec les sels ammoniques de tous les acides. De même qu'on obtient de l'oxamide en mêlant de l'ammoniaque caustique avec de l'oxalate éthylique, de même la succinamide prend naissance quand on verse sur le succinate éthylique deux fois son volume d'ammoniaque caustique, et qu'on abandonne le mélange à lui-même dans un flacon bouché. Le succinate éthylique liquide diminue peu à peu de volume, et se trouve remplacé par des cristaux blancs et grenus, qui consistent

en succinamide. Les cristaux sont insolubles dans l'eau froide, mais légèrement solubles dans l'eau bouillante; la solution est parfaitement neutre et ne précipite aucun sel métallique. Lorsqu'on la fait bouillir avec la solution d'un alcali, il se dégage de l'ammoniaque, tandis que de l'acide succinique reproduit se dissout et se combine avec l'alcali. Dans ce cas, 1 atome d'eau est décomposé; son oxygène se combine avec l'oxyde succinique, tandis que l'hydrogène s'unit à l'amide et reproduit de l'ammoniaque.

La succinamide est composée de :

	Centièmes.	Atomes.		
Carbone.....	41,306	4	Oxyde succinique.....	=4C+4H +2O
Hydrogène.....	6,862	8	Amide.....	= 4H+2N
Nitrogène.....	24,338	2		<hr/>
Oxygène.....	27,494	2		=4C+8H+2N+2O

Poids atomique, =427,44; formule, =NH<sup>2</sup> + Šc.

Si l'on chauffe doucement du succinate ammonique, ou même seulement de l'acide succinique anhydre, au milieu d'un courant de gaz ammoniac sec, la composition de l'acide subit une altération plus profonde. Il se transforme en un corps cristallisé blanc, qui peut être sublimé sans changer de nature. Ce corps se dissout facilement dans l'eau et l'alcool, mais il est peu soluble dans l'éther. Il se dépose de la solution aqueuse sous forme de cristaux transparents, rhomboédriques, qui renferment 2 atomes d'eau sur 1 atome de la nouvelle combinaison. La solution est parfaitement neutre; et ne précipite aucun sel métallique. Lorsqu'on fait bouillir ce corps avec une solution de potasse, il se dégage de l'ammoniaque; mais pour cela il faut que la liqueur alcaline se soit concentrée et que la température soit élevée. D'après les analyses auxquelles on a soumis ce corps, il est composé de 8C + 10H + 2N + 4O. Mais il n'est pas facile de se prononcer avec certitude sur le mode d'association des parties constituantes. Deux manières de voir peuvent être exposées. D'après l'une, ce corps est une amide, et dans ce cas la formule qui exprime sa composition est NH<sup>2</sup> + C<sup>8</sup>H<sup>10</sup>O<sup>4</sup>. Il serait alors une combinaison de l'amide avec le degré immédiatement inférieur d'oxydation du radical de l'acide que nous avons fait connaître à l'état de combinaison avec l'acide sulfurique, sous le nom d'*acide sulfosuccinique*, acide dont la production a été expliquée. La décomposition qu'il éprouve quand on le fait bouillir avec une solution concentrée de potasse aurait mérité un examen plus rigoureux,

par lequel on eût appris quelle combinaison forme la potasse pendant que l'ammoniaque se dégage. Peut-être arriverait-on ainsi à retenir cet acide problématique à l'état isolé. D'après l'autre manière de voir, ce corps ne contient pas une amide, mais une combinaison hypothétique de 1 équivalent de nitrogène et de 1 équivalent d'hydrogène  $=\text{NH}$ , qui a été appelée *imide*, unie à 2 atomes d'oxyde succinique  $=\text{NH} + 2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ . A la vérité, cette dernière manière de voir a pour elle plusieurs autres exemples, mais ils reposent tous sur une explication entièrement arbitraire, et ne sont appuyés sur aucun fait. D'après cette manière de voir, le corps en question recevrait le nom de *succinimide*.

## II. ACIDES DONT LE RADICAL EST COMPOSÉ DE CARBONE ET DE NITROGÈNE.

### 1. Acides du cyanogène.

Le cyanogène produit avec l'oxygène trois acides, dont deux sont isomériques, quoiqu'ils diffèrent beaucoup l'un de l'autre sous le rapport des propriétés. Le troisième est peu connu jusqu'à présent, et doit être considéré comme un degré inférieur d'oxydation des deux autres.

1. *Acide cyanique*. Lorsqu'on fait passer du gaz cyanogène dans la dissolution d'une base salifiable, par exemple, dans un mélange de baryte et d'eau, la baryte se décompose, une portion du cyanogène se combine avec son radical métallique, le baryum, et forme du cyanure barytique, tandis que l'oxygène de la baryte se combine avec une autre portion du cyanogène, et produit de l'acide cyanique, dont la combinaison avec la baryte non décomposée donne naissance à du cyanate barytique. Ce qui se passe ici est donc absolument semblable à ce qui arrive toutes les fois que du chlore ou de l'iode se combine avec une base salifiable. Mais lorsqu'on opère sur du cyanogène, la facilité avec laquelle ses éléments forment d'autres combinaisons fait qu'il s'opère une décomposition de l'eau, dont les résultats sont de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, et une matière brune nitrogénée, dans laquelle le cyanogène a tant de tendance à se convertir. Voilà ce qui donne à cette opération une apparence compliquée.

*Vauquelin* fut le premier qui, en 1818, fit entrevoir l'existence de l'acide cyanique; mais c'est à *Wöhler* qu'on doit la connaissance positive et de l'existence et de la composition de cet acide.

L'acide cyanique ne peut être obtenu par l'oxydation directe du cyanogène libre; mais, d'après les observations de *Wöhler*, il prend naissance dans plusieurs autres circonstances, sans compter le mode de production qui vient d'être indiqué, savoir: 1° Lorsqu'on chauffe au rouge naissant du carbonate alcalin anhydre, sur lequel on fait passer un courant de gaz cyanogène, ou qu'on expose ce même sel à l'action de la chaleur après l'avoir mêlé avec un cyanure anhydre, par exemple, avec du cyanure mercurique: il se dégage alors de l'acide carbonique, et l'on obtient un mélange fondu de cyanure et de cyanate; 2° lorsqu'on tient le cyanure d'un métal alcalin, pendant quelque temps, à l'état de fusion, en donnant accès à l'air, ou qu'on le chauffe après l'avoir mêlé avec un oxyde facile à réduire (*Liebig* recommande l'oxyde plombique), avec un suroxyde ou avec de petites portions d'un nitrate; 3° lorsqu'on mêle des matières organiques nitrogénées, telles que du sang desséché ou du charbon de sang, avec une petite quantité de nitre, et qu'on porte le mélange à une légère chaleur rouge, ou lorsqu'on chauffe de l'acide urique avec de l'oxyde mercurique ou avec un grand excès d'oxychlorate potassique, en ayant soin, dans le dernier cas, de conduire la vapeur d'acide cyanique qui se développe dans de l'hydrate barytique, ou de la condenser dans un vase refroidi.

De tous ces procédés, le plus avantageux est, d'après *Wöhler*, le suivant: on mélange intimement 6 parties de cyanure ferroso-potassique, privé d'eau par la calcination dans un vase de fer (sel de lessive de sang, sel double, composé de cyanure de potassium et de cyanure de fer), avec 2 parties de carbonate potassique parfaitement sec, puis avec 8 parties de suroxyde de manganèse privé d'hydrate manganique et réduit en poudre fine. Ce mélange est introduit dans un creuset, et porté à une légère chaleur rouge, température à laquelle on le maintient jusqu'à ce qu'une petite portion de la masse, qu'on dissout dans l'eau après l'avoir laissée refroidir, ne colore plus en bleu les sels ferriques. La majeure partie du cyanogène provenant du sel de lessive de sang employé et contenu dans la masse noire qui reste après la calcination se

trouve convertie en cyanate potassique. Pour extraire ce sel on réduit la masse refroidie en poudre fine, et après l'avoir introduite dans un matras, on verse dessus plusieurs fois son volume d'alcool d'environ 0,80 ; puis on fait bouillir la liqueur pendant environ un quart d'heure, et on la sépare de la masse solide non dissoute en la versant encore bouillante sur un filtre. Pendant le refroidissement, le cyanate potassique se dépose en abondance sous forme de paillettes cristallines. On décante l'alcool de dessus les cristaux, on le verse de nouveau sur la masse et on fait une seconde fois bouillir la liqueur. On continue ainsi jusqu'à ce que l'alcool cesse de fournir des cristaux de cyanate potassique. On met le sel sur un filtre, on le laisse bien égoutter, on le lave à plusieurs reprises avec de l'alcool concentré et froid, on le comprime pour le débarrasser de la liqueur, et on le sèche rapidement à une température de  $+100^{\circ}$ , ou bien dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Il a besoin d'être conservé dans des vases parfaitement secs, et qui bouchent hermétiquement, car l'humidité le transforme avec une extrême facilité en ammoniaque et en bicarbonate potassique.

Le but de toutes ces opérations était d'obtenir l'acide cyanique combiné avec une base ; mais on ne parvient pas à séparer l'acide cyanique de cette combinaison au moyen d'un autre acide, parce qu'il s'en décompose instantanément une quantité plus ou moins grande, et que tout le reste de l'acide se trouve détruit au bout d'un court laps de temps. La moindre quantité d'eau libre de toute combinaison chimique suffit pour produire de l'acide carbonique et de l'ammoniaque aux dépens du carbone et du nitrogène de l'acide. Ajoutez à cela que l'acide cyanique aqueux le plus concentré jouit de la propriété de ne pas tarder à se décomposer spontanément, lorsqu'on ne maintient pas sa température à plusieurs degrés au-dessous de zéro.

Cependant, *Wöhler* a trouvé qu'on obtient de l'acide cyanique aqueux en soumettant l'acide cyanurique (acide à radical ternaire, qui sera décrit plus loin) à la distillation sèche, et en recueillant le produit de la distillation dans un récipient exposé à un froid intense. Plus tard ce mode d'opérer a été plus particulièrement étudié en commun par *Liebig* et *Wöhler*. Pour préparer de cette manière l'acide cyanique aqueux, on introduit de l'acide cyanurique, complètement desséché par la caléfaction, dans une petite cor-

nue munie d'un récipient. On fait chauffer la cornue, et on refroidit artificiellement le récipient au moyen d'un mélange de neige et de sel marin, que l'on cherche à rapprocher autant que possible de la panse de la cornue. On continue l'opération jusqu'à ce que le fond de la cornue soit rouge de feu et qu'il ne reste plus d'acide cyanurique. Il se rassemble dans le récipient un liquide incolore et très-volatil, dans lequel est ordinairement suspendue une substance blanche qui en trouble la limpidité. Dans le col de la cornue, il se produit un dépôt cristallin formé en partie d'acide cyanurique sublimé, en partie d'une substance blanche insoluble. Il ne reste pas de résidu sensible dans la cornue, et il ne se forme pas de gaz permanent pendant l'opération. La substance blanche qui trouble l'acide et constitue en partie le sublimé, dans le col de la cornue, est un corps particulier, dans lequel l'acide se convertit à zéro et au-dessus de cette température.

Voici la théorie de cette opération : l'acide cyanique aqueux et l'acide cyanurique anhydre ont la même composition, en ce sens que 3 atomes du premier et 1 atome du second contiennent le même nombre absolu et relatif des mêmes éléments. L'acide cyanurique n'étant pas volatil, la calcéfaction fait que les atomes de ses éléments se juxtaposent de manière qu'il résulte de 1 atome d'acide cyanurique 3 atomes d'acide cyanique aqueux qui prend la forme de gaz, et vient se rassembler dans le récipient. Le sublimé dans le col de la cornue, et la substance blanche qui trouble l'acide, doivent être considérés comme des produits accidentels, bien qu'il paraisse impossible d'éviter complètement leur formation.

Les propriétés de l'acide cyanique aqueux sont les suivantes : c'est un liquide incolore très-fluide, d'une odeur piquante et extrêmement pénétrante, qui ressemble à celle de l'acide acétique concentré. Il excite le larmolement, et produit sur la peau un effet corrosif. La moindre goutte de cet acide qu'on porte sur la peau détermine sur-le-champ, en cet endroit, une ampoule blanche dont la formation est accompagnée de douleurs violentes. Voilà pourquoi il ne faut manier cet acide qu'avec beaucoup de précaution. Il est très-volatil et s'évapore rapidement. Mêlé avec des gaz permanents, il se maintient à l'état gazeiforme. A l'état de gaz, il rougit le papier de tournesol et n'est pas inflammable. Son point d'ébullition n'a pas encore été déterminé, mais il paraît être très-bas.



Cet acide a la propriété très-singulière, étant échauffé à un ou à plusieurs degrés au-dessus de zéro, de subir une transformation, dans laquelle les atomes de ses éléments changent encore de position, de manière à produire un corps tout à fait différent, qui est solide. Dès que la température s'élève au-dessus de zéro, l'acide commence à se troubler, ensuite il se convertit en une masse pulvacée et blanche, et il finit par former une masse blanche et solide. Cette transposition est accompagnée d'un dégagement de calorique que les grains de la substance solide, qui se séparent de l'acide, développent la plupart du temps si subitement, qu'il en résulte de légères détonations qui se succèdent avec rapidité, et qui peuvent aisément faire jaillir la masse hors du vaisseau. Cependant il ne se développe pas de gaz permanent dans ce phénomène; les détonations ne sont dues qu'à la volatilisation de parcelles de l'acide. Lorsqu'on place l'acide cyanique dans de la neige, au moyen d'un flacon bouché, ce qui empêche l'élévation de la température, la transformation s'opère un peu plus lentement et sans détonation; en ouvrant ensuite le flacon, on s'assure qu'il ne s'est pas développé de gaz. L'acide s'est alors converti en un corps dur et blanc, qui est isomérique avec l'acide cyanurique, et sur lequel je reviendrai quand j'aurai traité de l'acide cyanurique. L'acide cyanique gazeiforme laisse également déposer petit à petit le corps dont il s'agit; mais ce dépôt s'opère avec plus de lenteur.

L'acide cyanique est décomposé par l'eau. Mêlé avec une petite quantité d'eau à zéro degré, il se maintient pendant quelque temps sans altération; le mélange réagit à la manière des acides et exhale une forte odeur d'acide acétique. Il se maintient le mieux, quand on met un peu de neige ou de glace dans un récipient, où se condense de l'acide cyanique. Mais le mélange commence très-promptement à dégager de l'acide carbonique, et ce dégagement finit par passer à une effervescence complète. La liqueur contient alors du carbonate et du cyanate ammoniques, et lorsqu'on la refroidit, après l'avoir concentrée suffisamment, elle fournit des cristaux d'urée, corps qui constitue une partie essentielle de l'urine des mammifères, et auquel je reviendrai plus loin pour en indiquer la composition. En effet, 1 atome d'acide cyanique et 3 atomes d'eau se décomposent réciproquement, de manière qu'il en résulte 1 atome de carbonate ammonique. Mais l'acide cyanique étant plus fort que l'acide carbonique, une partie d'acide cyanique non décompo-

sée se combine en même temps avec de l'ammoniaque, pour produire du cyanate ammonique, et l'acide carbonique déplacé se dégage avec effervescence. Lorsqu'on fait évaporer la dissolution du cyanate ammonique, ce sel éprouve un changement tel qu'avec 1 atome de cyanate ammonique et 1 atome d'eau, il se forme précisément 1 atome d'urée. Mais en même temps que ce changement s'opère, une autre portion de l'acide subit l'altération qui produit le corps blanc dont il a été question plus haut. Moins on ajoute d'eau, plus il se forme de ce dernier corps, de sorte qu'un mélange concentré se trouble : un mélange étendu laisse le corps blanc indissous, quand on fait dissoudre les cristaux d'urée dans l'eau.

L'acide cyanique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	35,162	2
Nitrogène.....	41,433	2
Oxygène.....	23,405	1

Poids atomique = 427,28; formule =  $\text{CN} + \text{O}$ , ou  $\text{C}\gamma$ . Sa capacité de saturation est égale à sa proportion d'oxygène.

La facilité avec laquelle l'acide cyanique se décompose dans l'eau tient à sa composition et aux affinités plus fortes qui sollicitent ses éléments à produire de l'ammoniaque et de l'acide carbonique. Les deux atomes de carbone forment de l'acide carbonique avec quatre atomes d'oxygène, dont l'un provient de l'acide et les trois autres de l'eau; il se dégage ainsi, d'une part, 6 atomes d'hydrogène, et d'autre part, 2 atomes de nitrogène, qui, en se combinant ensemble, produisent de l'ammoniaque.

2. *Acide paracyanique.* Cet acide est généralement appelé *acide fulminique*, à cause de la propriété dont jouissent ses sels, de se décomposer, avec une explosion des plus violentes, par l'effet de la plus faible percussion ou d'une légère élévation de la température. Il a été découvert par *Liebig*. A la vérité, on connaissait déjà depuis longtemps, sous les noms d'argent et de mercure fulminants, deux des sels formés par cet acide, sans savoir au juste quelle était leur composition. Plusieurs personnes ayant été tuées ou mutilées en se livrant sans précaution à des recherches sur ces dangereuses combinaisons, il n'est pas surprenant qu'on soit resté longtemps sans les examiner. Mais *Liebig* a parfaitement réussi à démontrer que ce sont des sels produits par un acide particulier,

susceptible d'être transporté à d'autres bases salifiables ; et, conjointement avec *Gay-Lussac*, il a prouvé que cet acide a la même composition que l'acide cyanique.

L'acide paracyanique se forme quand on fait dissoudre une partie d'argent pur, ou une partie et deux tiers de mercure pur dans vingt d'acide nitrique pur, dont le poids spécifique soit de 1,36 à 1,38, qu'on mêle ensuite la dissolution avec vingt-sept parties d'alcool de 0,85, qu'on fait bouillir le mélange au bain de sable, qu'on le retire aussitôt qu'il commence à se troubler, et qu'on le refroidit par le moyen d'alcool qu'on y verse peu à peu jusqu'à ce qu'on en ait ajouté une quantité à peu près égale à celle qui avait été employée la première fois. Cependant l'ébullition continue d'elle-même, et la liqueur monterait par-dessus les bords du vase, si on ne la refroidissait pas toujours, en y versant de nouvel alcool. Dès que tout mouvement y a cessé, on la filtre, et on lave le résidu sur le filtre avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que celle-ci ne prenne plus d'acide libre. Ce qui reste enfin sur le papier est du paracyanate argentique ou mercurieux. On ne doit point y toucher avec des corps durs, parce qu'il détone facilement d'une manière terrible, même lorsqu'il est humide ou entouré de liquide. Quand je décrirai ces corps parmi les autres sels, je ferai connaître le danger qui accompagne les expériences sur ces composés, et j'indiquerai les précautions qu'il faut employer avec le plus grand soin lorsqu'on se livre à des recherches qui les concernent.

Le mode de préparation suivant du paracyanate argentique, dû également à *Liebig*, rend parfaitement compte de l'échange des éléments de l'alcool et de l'acide nitrique, en vertu duquel l'acide paracyanique prend naissance. On dissout du nitrate argentique dans de l'alcool jusqu'à saturation parfaite, et on fait arriver, et condenser dans la solution, des vapeurs de nitrate d'oxyde nitrique, obtenues comme nous l'avons dit p. 502, en décrivant ce composé. Après quelques instants, le paracyanate argentique commence à se déposer sous forme d'aiguilles, et ce dépôt continue ensuite d'avoir lieu, sans que la liqueur entre en ébullition, et sans qu'il se dégage un gaz. L'alcool peut être considéré comme étant formé de  $C^2H^6O$ . Dans différents cas il est décomposé, sous l'influence catalytique des acides, en 1 atome d'eau et en  $C^2H^4$ . Le nitrate d'oxyde nitrique peut être décomposé, ainsi que

nous l'avons vu, en 1 atome d'acide nitrique et en  $t$  atome d'acide nitreux. Or, quand les  $C^2H^4$  réagissent sur  $N^2O^3$  (acide nitreux), de manière à oxyder l'hydrogène et le convertir en eau, il reste  $C^2N^2O$ , ce qui exprime et la composition de l'acide paracyanique et celle de l'acide cyanique.

Le dégagement de gaz qui accompagne le procédé décrit en premier lieu est une suite de la décomposition qu'éprouve l'acide nitrique, tant par l'action du métal que par celle de l'alcool, qui lui-même est décomposé. Les substances qui se dégagent sous forme gazeuse sont de l'acide carbonique, de l'oxyde nitrique et de l'aldéhyde; en même temps il se produit dans la liqueur de l'acide paracyanique, et de plus, de l'acide oxalique. Le peu de solubilité de la nouvelle combinaison dans la liqueur paraît la soustraire à la décomposition qui serait la suite nécessaire de l'action prolongée de l'acide. Voilà pourquoi les métaux dont les fulminates sont plus solubles dans le liquide acide ne peuvent point produire d'acide fulminique, comme l'argent et le mercure. Mais lorsqu'on mêle du fulminate argentique ou mercureux avec de l'eau, et qu'on ajoute au mélange un métal doué d'affinités plus puissantes, celui-ci se combine avec le cyanogène et l'oxygène, et la moitié de l'argent ou du mercure se sépare à l'état métallique. C'est ainsi qu'on se procure, par exemple, les fulminates ferreux, zincique et cuivrique.

Jusqu'à présent on n'a pas pu obtenir l'acide fulminique, soit isolé, soit aqueux. Toutes les fois qu'on cherche à le séparer des bases salifiables par un acide plus puissant que lui, ses éléments se combinent dans d'autres proportions. Suivant *Edmond Davy*, on obtient de la manière suivante une dissolution étendue d'acide fulminique dans l'eau : on mêle du fulminate mercureux avec de l'eau, et l'on ajoute de la limaille de zinc au mélange, qu'on agite de temps à autre. Le mercure réduit par le zinc s'amalgame avec l'excès de ce métal, et l'oxyde zincique produit se combine avec l'acide fulminique pour former un sel soluble dans l'eau. En mêlant cette dissolution avec de l'hydrate barytique, on précipite l'oxyde zincique, et l'on obtient une dissolution de fulminate barytique. Celle-ci étant traitée avec beaucoup de précaution par l'acide sulfurique, la baryte s'en sépare à l'état de sulfate insoluble, tandis que l'acide fulminique reste seul dans la liqueur. L'acide dilué obtenu par ce moyen a une odeur particulière et forte, qui

rappelle l'odeur de l'acide cyanhydrique; sa saveur, d'abord douceâtre, finit par être piquante et astringente. Dans un vaisseau ouvert, l'acide s'évapore promptement de la liqueur. Dans un flacon bouché, la liqueur jaunit insensiblement; après quoi elle a perdu son odeur. Tant qu'elle l'a encore, elle donne des fulminates avec les bases. Quoique l'acide jauni n'ait plus d'odeur, il jouit encore de la faculté de précipiter, d'une dissolution de nitrate argentique, une combinaison fulminante, mais colorée en jaune. Toutefois *Fehling* a fait voir que le corps acide, que *E. Davy* avait ainsi obtenu, était du biparacyanate zincique. En effet, la baryte ne précipite que la moitié de l'oxyde du paracyanate zincique, et forme un sel double de baryte et d'oxyde zincique. Lorsqu'on précipite alors la baryte par l'acide sulfurique, il reste dans la dissolution du biparacyanate zincique. *Fehling* trouva qu'en saturant cette liqueur avec de l'ammoniaque caustique, et y versant goutte à goutte du sulfure ammonique, on obtient un abondant précipité de sulfure zincique.

Mêlé avec des acides, l'acide fulminique se décompose. Les oxydes le convertissent en acide cyanhydrique et en ammoniaque. Les hydracides donnent lieu à la formation de nouveaux acides, composés de cyanogène et du radical de l'hydracide. Les acides chlorhydrique et iodhydrique donnent naissance à de l'acide cyanhydrique, et il reste en dissolution dans la liqueur un nouveau corps acide, composé de chlore ou d'iode, avec du carbone, du nitrogène et de l'hydrogène. *Gay-Lussac* et *Liebig* disent seulement que ces acides existent; mais on ne s'est point encore livré à l'étude de leurs propriétés. Le sulfide hydrique ne produit pas d'acide cyanhydrique, mais un liquide acide, dont les propriétés ont de l'analogie avec celles de l'acide sulfocyanhydrique.

*Liebig* a trouvé que quand on traite du fulminate argentique par une dissolution de potasse, de soude, de baryte, ou de chaux caustiques, une partie de l'oxyde argentique se précipite, et qu'on obtient un sel plus soluble, dans lequel l'alcali a pris la place de l'oxyde argentique. (Selon les expériences de *Liebig*, il se sépare dans ce cas un tiers de l'oxyde argentique; d'après celles qu'il a faites avec *Gay-Lussac*, cette quantité s'élève à la moitié.) La nouvelle combinaison est un sel double d'oxyde argentique et de la base ajoutée. Lorsqu'on le traite par l'acide nitrique, ce-

lui-ci s'empare de la base la plus forte, et il se forme un précipité, qui est du surfulminate argentique, doué, comme le fulminate neutre, de la faculté de faire explosion. Cette propriété de donner naissance à des sursels paraît s'étendre aux combinaisons de l'acide fulminique avec la plupart des bases. Il est probable que l'eau entre comme partie constituante dans ces sels, de manière qu'il sont composés, par exemple, de fulminate argentique et d'acide fulminique aqueux, comme il arrive pour tous les sursels préparés par la voie humide.

Quant à ce qui concerne la composition de l'acide fulminique proprement dit, on s'est livré à de nombreuses expériences, répétées avec le plus grand soin, avant de se croire autorisé à se prononcer sur l'identité de sa composition avec celle de l'acide cyanique : car à cette époque, les rapports que nous appelons isomériques n'étaient pas encore connus. Dans les expériences faites anciennement sur la composition de l'acide fulminique, on avait toujours obtenu de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'eau, dans des proportions qui permettaient de considérer ces préparations fulminantes comme des sels doubles d'acide oxalique avec de l'ammoniaque et de l'oxyde argentique ou mercureux ; et l'on croyait que leur propriété fulminante tenait à la décomposition instantanée de l'acide oxalique aux dépens de l'oxyde métallique. *Liebig* obtint presque le même résultat, lorsque dans ses premières expériences il décomposa des fulminates mêlés avec de la magnésie caustique, ce qui eut lieu sans explosion.

Dans les expériences qu'il a faites depuis, avec *Gay-Lussac*, ces deux chimistes ont trouvé que l'hydrogène n'entre point dans la composition des fulminates. Ils sont parvenus à mêler du fulminate argentique bien sec avec de l'oxyde cuivrique, à dépouiller le mélange dans le vide de toute humidité hygroskopique, et à le brûler ensuite d'après le procédé suivi pour l'analyse des corps organiques. Le résultat a été que le fulminate argentique contient les mêmes éléments, dans les mêmes proportions que le cyanate argentique, et que c'est par conséquent du cyanate argentique. Du reste, *Gay-Lussac* et *Liebig* ont cru devoir conserver le nom d'acide fulminique jusqu'à ce que les résultats de leurs expériences fussent constatés.

Cependant il y a des différences si prononcées entre les combinaisons de l'acide cyanique et celles de l'acide fulminique, qu'on

ne doit pas s'étonner que, dans le principe, l'identité de composition des deux acides ait été regardée comme peu croyable. Le cyanate potassique peut être fondu à la chaleur rouge, sans qu'il se décompose; il ne dissout pas le cyanate argentique, et ne forme point avec lui de sel double; le fulminate potassique, au contraire, qu'on obtient à l'aide du fulminate double argentique, en privant celui-ci de tout son oxyde argentique par une addition habilement ménagée de sulfure potassique, se constitue de nouveau à l'état de fulminate double, lorsqu'on y ajoute du nitrate argentique. Le cyanate argentique ne brûle que faiblement et avec un bruit léger quand on le chauffe; au contraire, le fulminate argentique peut à peine être touché sans faire explosion, et comme les sursels et les sels doubles à base alcaline font également explosion, la cause de ce phénomène tient à l'acide lui-même, et ne provient pas principalement de ce que la base combinée avec lui abandonne son oxygène. *Liebig* assure néanmoins, dans des mémoires publiés depuis, que les fulminates simples qui ne contiennent pas un oxyde métallique facile à décomposer, par exemple, le fulminate zincique et le fulminate barytique, se décomposent avec sifflement, mais sans explosion, à une température de 150 degrés. Cependant cela n'explique pas pourquoi le cyanate argentique ne fait point explosion. Les cyanates solubles sont décomposés par l'eau; les fulminates ne le sont point.

On a fait de nombreuses expériences pour expliquer pourquoi les paracyanates détonent si violemment, tandis que les cyanates, qui ont la même composition, ne possèdent pas cette propriété. On s'est imaginé qu'il y avait inégalité de composition, en ce sens, que les éléments de ces sels étaient associés d'une manière différente. Mais aucune de ces idées n'avait d'autre base que la manière de voir individuelle de chaque auteur; aucune d'elles ne pouvait expliquer pourquoi les sels appartenant à un de ces modes de composition détonent plus fortement que les sels formés d'après l'autre. Nous sommes arrêtés ici par une de ces barrières que nous n'avons pu franchir jusqu'à présent. Évidemment ce phénomène est analogue à l'explosion du suroxyde d'hydrogène, des oxydes de chlore et de différents nitrures métalliques. Il n'en diffère qu'en ce que l'acide paracyanique conserve la propriété détonante, même après avoir été combiné avec des bases salifiables. La différence des propriétés de ces deux

acides isomériques peut provenir de l'état où se trouve le radical.

Ainsi que je l'ai déjà dit, l'acide fulminique a la même composition, le même poids atomique, et la même capacité de saturation que l'acide cyanique. Le premier de ces acides est aujourd'hui employé en grand. Le sel mercurieux qu'il forme sert d'amorce pour la poudre à tirer; il constitue la masse avec laquelle on remplit les capsules des fusils à percussion.

3. L'acide hypocyaneux a été découvert et décrit par *Johnston*, qui lui donna le nom d'acide paracyanique, parce qu'il l'obtint par l'action de l'acide nitrique sur le paracyanogène. Il prend naissance lorsqu'on dissout dans l'acide nitrique bouillant le paracyanogène, ou bien le corps noir charbonneux qui se dépose des solutions du cyanogène, de l'acide cyanhydrique ou du cyanure ammonique. La solution est jaune, et donne, mêlée avec de l'eau, de l'acide hypocyaneux, qui se dépose sous forme d'une poudre jaune. Après avoir été bien lavé, il n'a aucune saveur, mais il rougit le papier de tournesol, et forme avec les bases des sels particuliers, qui n'ont pas encore été examinés. D'après *Johnston* il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	42,649	8
Nitrogène.....	50,255	8
Oxygène.....	7,096	1

Poids atomique = 1409,1 ; formule = 4Cy + O. Sa capacité de saturation est égale à sa proportion d'oxygène. Cet acide mérite d'être examiné davantage. S'il se confirme qu'il constitue un degré particulier d'oxydation du cyanogène, il doit exister entre lui et l'acide cyanique un degré d'oxydation auquel il convient de réserver le nom d'acide cyaneux.

### 3. Acide parabanique.

Cet acide a été découvert par *Liebig* et *Wöhler*. On l'obtient en faisant agir l'acide nitrique sur l'acide lithénique (acide urique ou le corps, souvent rougeâtre, qui se dépose quelquefois de l'urine pendant le refroidissement de ce liquide); il est le dernier des produits qui résultent de cette réaction. Tout l'hydrogène de l'acide lithénique se trouve alors oxydé et converti en eau; le résidu est composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Le nom,



tiré de παραβαίνω, je passe outre, fait allusion à la facilité avec laquelle cet acide se convertit dans l'acide suivant.

Pour préparer l'acide parabanique, on traite une partie d'acide lithénique par 8 parties d'acide nitrique de force moyenne. Les deux acides se décomposent réciproquement. Il se dégage du gaz acide carbonique et du gaz oxyde nitrique, et différents produits sont formés et détruits, jusqu'à ce que le mélange soit arrivé par l'évaporation à la consistance sirupeuse; alors l'acide parabanique se dépose par le refroidissement sous la forme d'une masse de cristaux lamelleux. On met l'acide ainsi obtenu sur une brique ou sur plusieurs doubles de papier joseph, qui absorbent l'eau-mère acide. Les cristaux sont ensuite dissous dans l'eau pure et soumis à plusieurs cristallisations pour les débarrasser de l'eau-mère acide adhérente.

L'acide parabanique, obtenu de cette manière, est cristallisé en prismes hexagones, minces, incolores, transparents. Il a une saveur franche et fortement acide, semblable à celle de l'acide oxalique. Chauffé, il entre en fusion bien au-dessous de  $+100^{\circ}$ , et se sublime, en se décomposant partiellement aux dépens de son eau combinée. En même temps, il se forme de l'acide carbonique et de l'acide cyanhydrique qui s'échappe à l'état gazeux. Les cristaux ne s'altèrent pas à l'air; ils consistent en acide parabanique aqueux, et n'abandonnent leur eau que par échange contre un autre oxyde. Chauffés jusqu'à environ  $+100^{\circ}$ , ils prennent une légère teinte rouge. L'acide se dissout facilement dans l'eau, et supporte l'ébullition, même après avoir été mêlé avec de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique. Il est composé de :

	En centièmes.	En atomes.
Carbone.....	37,411	3
Nitrogène.....	29,388	2
Oxygène.....	33,201	2

Poids atomique = 602,40; formule =  $C^3N^2 + 2O$ , ou  $\text{Pr}$ . Sa capacité de saturation est égale à la moitié de l'oxygène qu'il contient, c'est-à-dire, = 16,6. L'acide aqueux, cristallisé, est composé de 84,266 d'acide parabanique et de 15,734 d'eau; il a un poids atomique = 714,88.

Parmi les sels que cet acide donne avec les bases, on n'a examiné jusqu'à présent que le sel argentique qui est un précipité

blanc et insoluble dans l'eau. Ce sel a servi à déterminer le poids atomique de l'acide. Lorsqu'on mêle un parabanate alcalin avec un excès d'alcali, et qu'on expose le mélange à une douce chaleur, 2 atomes d'acide parabanique s'incorporent 3 atomes d'eau, d'où naît un autre acide, l'acide anébénique, qui a un radical ternaire. Cette transformation en un autre acide par une incorporation d'eau, est commune à plusieurs acides dont les radicaux contiennent du nitrogène, ainsi que j'aurai l'occasion de le démontrer dans la chimie organique. La facilité avec laquelle les parabanates alcalins subissent ce changement ne les empêche pourtant pas d'exister ; mais ils doivent être préparés sans excès de base, et peut-être sans le secours de la chaleur.

Le *parabane* est inconnu à l'état isolé. Son poids atomique est de 402,4. Ainsi que nous l'avons vu, il contient 3 atomes de carbone et 2 atomes de nitrogène = C<sup>3</sup>N.

Il existe encore un radical composé de carbone et de nitrogène, savoir le *mellane* ; mais comme on ne connaît jusqu'à présent aucun oxacide de ce radical, j'en parlerai à l'occasion de l'hydracide qu'il forme.

### III. ACIDES A RADICAL COMPOSÉ DE CARBONE, D'HYDROGÈNE ET DE NITROGÈNE.

Le nombre de ces acides n'est pas, à beaucoup près, aussi grand que celui des acides dont le radical contient seulement du carbone et de l'hydrogène. Comme exemples je n'en citerai ici que trois, qui appartiennent plus à la chimie inorganique qu'à la chimie organique.

#### 1. *Acide anébénique.*

Cet acide a été découvert par *Wöhler* et *Liebig*, et appelé par eux *acide oxalurique*. J'ai tiré le nom du radical *anébène* du grec *ἀνέβην*, il est revenu, par rapport à la composition de cet acide, qui indique le retour à un radical ternaire, tandis que le *parabane* témoigne d'une altération avancée jusqu'à la formation d'un radical binaire.

Lorsqu'on sature l'acide parabanique par un excès d'ammoniaque, il se dépose, surtout quand on a chauffé la liqueur, de l'anébénate ammonique sous forme d'aiguilles cristallines blanches,

très-peu solubles dans l'eau. Toutefois on n'a pas besoin, pour préparer de l'acide anébénique, d'avoir recours à la voie indirecte, offerte par l'emploi de l'acide parabanique pur ; on peut se servir de la liqueur acide sirupeuse qui a donné, par le refroidissement, une masse cristalline d'acide parabanique. A cet effet, on la mêle avec un excès d'ammoniaque, et on la fait bouillir. L'anébénate ammonique cristallise par le refroidissement, coloré en jaune, si l'on n'a pas eu soin d'ajouter du charbon animal à la liqueur en ébullition et de la filtrer bouillante.

L'anébénate ammonique est dissous jusqu'à saturation parfaite dans l'eau bouillante, mêlée avec de l'acide sulfurique, chlorhydrique ou nitrique, et refroidie le plus promptement possible par l'immersion du vase dans l'eau froide. L'acide se précipite alors sous forme d'une poudre cristalline, blanche et légère, qui est si peu soluble dans l'eau, qu'on peut la laver avec ce liquide, sans éprouver une perte sensible.

L'acide anébénique se présente, après la dessiccation, sous la forme d'une poudre cristalline, brillante, d'un blanc de neige. Il a une saveur très-acide, et rougit fortement le papier de tournesol. Il ne se volatilise pas, et quand on le chauffe, il est détruit. La poudre cristalline est de l'acide aqueux. L'eau bouillante dissout une portion beaucoup plus grande de cet acide que ne le fait l'eau froide ; mais à l'état de dissolution, l'acide se décompose peu à peu, de sorte qu'en laissant refroidir la liqueur qui a bouilli pendant quelque temps, on obtient d'abord un dépôt d'oxalate d'urée, et après une évaporation plus forte, des cristaux d'acide oxalique. C'est à cette propriété que se rapporte le nom d'acide oxalurique. La solution de l'acide anébénique dans l'eau froide a, quoiqu'elle ne contienne que très-peu d'acide, une saveur acide très-prononcée et réagit fortement à la manière des acides.

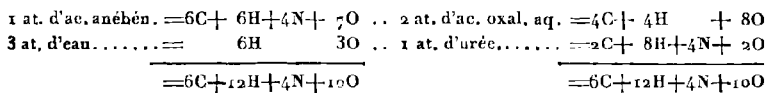
L'acide anébénique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	29,225	6
Hydrogène.....	2,427	6
Nitrogène.....	22,959	4
Oxygène.....	45,389	7

Poids atomique = 1542,23; formule =  $C^6H^6N^4 + 7O$ . Pour désigner, par des symboles, les acides à radicaux ternaires, nitrogénés, on a recours à l'alphabet grec ; on peut alors choisir, parmi un plus

grand nombre de signes, et le symbole exprime en même temps la nature de la combinaison. D'après cela, l'acide anébénique peut être désigné par  $\overset{\dots}{\text{Av}}$ . L'acide aqueux,  $\overset{\dots}{\text{H}}\overset{\dots}{\text{Av}}$ , est composé de 93,203 parties d'acide et de 6,797 parties d'eau, et son poids atomique est = 1654,71.

Lorsque l'acide anébénique se transforme par l'ébullition en acide oxalique et urée, 1 atome d'acide s'incorpore 3 atomes d'eau, comme on le voit très-bien dans l'équation suivante :



2 atomes d'acide parabanique ont donc formé, avec 3 atomes d'eau, 1 atome d'acide anébénique; et avec 3 autres atomes d'eau, 2 atomes d'acide oxalique aqueux et 1 atome d'urée; cette dernière à l'état de combinaison chimique avec un des atomes de l'acide oxalique aqueux.

Il est probable que l'*anébéne*,  $\text{C}^6\text{H}^6\text{N}^4$ , n'existe pas à l'état isolé, puisque même à l'état de combinaison, il se transforme si facilement en d'autres composés.

## 2. Acide cyanurique.

*Scheele* a le premier observé cet acide. Il l'obtint sous forme d'un sublimé, en soumettant l'acide lithénique (acide urique) à la distillation sèche, et le chauffant vers la fin jusqu'au rouge. Il en obtint une quantité presque égale à la moitié de l'acide lithénique employé, et décrivit quelques-unes de ses propriétés, sans entrer dans un examen approfondi. Il remarqua seulement que cet acide ressemblait, sous quelque rapports, à l'acide succinique. Plus tard, *Sérullas* trouva qu'en faisant bouillir le chlorure cyanique avec de l'eau, dans un matras à long col, on obtient de l'acide chlorhydrique et un autre acide peu soluble qui se dépose sous forme de cristaux. Il admit que le chlorure cyanique décompose dans ce cas l'eau, et que l'hydrogène de celle-ci forme avec le chlore de l'acide chlorhydrique, tandis que l'oxygène produit avec le cyanogène de l'acide cyanique, qu'il supposa être le véritable acide cyanique, regardant d'ailleurs l'acide cyanique décrit plus haut comme un degré inférieur d'oxydation, et l'appelant, pour cette raison, acide cyaneux. Mais *Wöhler* démontra ensuite que cette conclusion

n'avait pas été exacte, et que l'acide découvert par *Sérullas* était identique avec l'acide que *Schæele* avait obtenu par la distillation sèche de l'acide lithénique. En même temps, il découvrit un nouveau mode de production de cet acide, qui consiste à décomposer l'urée par la chaleur. En dernier lieu, cet acide fut soumis par *Liebig* et *Wöhler* à un nouvel examen, et désigné par eux sous le nom d'acide cyanurique, tiré des noms de l'urée et du cyanogène.

La manière la plus avantageuse de préparer cet acide, est celle indiquée par *Wöhler*. Elle consiste à exposer l'urée à l'action de la chaleur. L'urée est produite par une voie entièrement inorganique, quand on évapore à chaud une solution de cyanate ammonique (cyanate d'oxyde d'ammonium); les principes constituants de ce sel subissent alors une transposition extrêmement simple, sans qu'il y ait ni addition ni élimination d'aucun corps, attendu que le cyanate ammonique et l'urée sont parfaitement isomériques. L'oxyde d'ammonium est un alcali à radical composé  $\equiv \text{N}^2\text{H}^8$ , radical qui se trouve uni dans l'oxyde à 1 atome d'oxygène, ainsi que je le développerai en traitant des alcalis. Cet oxyde d'ammonium a beaucoup de tendance à se décomposer de telle manière que son atome d'oxygène se combine avec 2 atomes d'hydrogène, et produit ainsi de l'eau, tandis qu'il reste de l'ammoniaque  $\equiv \text{N}^2\text{H}^6$ . Le cyanate ammonique est composé de  $\text{N}^2\text{H}^8\text{O} + \text{C}^2\text{N}^2\text{O}$ ; lorsqu'on le fait digérer à l'état de solution aqueuse, 2 atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène se séparent de l'oxyde d'ammonium et se combinent avec les éléments de l'acide cyanique, de manière à donner naissance à  $\text{N}^2\text{H}^6 + \text{C}^2\text{H}^2\text{N}^2\text{O}^2$ , formule de l'urée. Celle-ci n'est autre chose que de l'ammoniaque copulée avec le composé  $\text{C}^2\text{H}^2\text{N}^2\text{O}^2$ . Plus loin, nous verrons que cette ammoniaque copulée peut prendre de l'hydrogène, et se convertir en ammonium, ou de l'hydrogène et de l'oxygène, et se convertir en oxyde d'ammonium, sans perdre la copule.

Cette ammoniaque copulée, doucement chauffée dans un matras de verre, entre d'abord en fusion, puis en ébullition, tandis que l'ammoniaque se dégage et que la copule reste. A mesure que cette réaction a lieu, il se dépose un corps blanc grenu, et la masse, qui prend l'aspect d'une bouillie, finit par se transformer en un corps sec, d'un blanc grisâtre; c'est l'acide cyanurique. Cet acide a la même composition que la copule dans l'urée; mais son

poids atomique est plus fort. L'explication de cette réaction est donc tout simplement celle-ci : l'ammoniaque est chassée par la chaleur et la copule reste, mais convertie par une transposition de ses éléments en acide cyanurique. Cependant on obtient aussi un produit secondaire, savoir du cyanate ammonique qui se sublime dans le col de la cornue. Ce produit résulte de ce que sur le fond plus échauffé du matras, une partie de l'acide cyanurique se transforme en acide cyanique aqueux, avant que l'ammoniaque soit entièrement expulsée. Ce dernier acide, qui se volatilise également, arrive en contact avec l'ammoniaque, se combine avec elle, et se dépose dans le col de la cornue ; en même temps son eau s'unit à l'ammoniaque et la convertit en oxyde d'ammonium.

Du reste, il est impossible, d'expulser complètement l'ammoniaque de l'acide cyanurique, sans perdre beaucoup de cet acide. Aussi l'acide qui reste n'est-il pas tout à fait blanc, mais plus ou moins jaunâtre ou gris. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on le dissout dans de l'acide sulfurique concentré et chaud, et l'on verse goutte à goutte de l'acide nitrique dans la dissolution, tant qu'il se développe encore du gaz oxyde nitrique, ou bien jusqu'à ce que la liqueur soit devenue incolore. Dans cette opération l'acide nitrique détruit la matière colorante, sans agir sur l'acide cyanurique. Après le refroidissement, on verse le mélange dans de l'eau, qui précipite l'acide cyanurique sous la forme d'une poudre cristalline, d'un blanc de neige. On peut également purifier l'acide impur en le mêlant avec de l'eau et conduisant dans le mélange un courant de gaz chlore qui détruit les matières étrangères ; à mesure que le chlore se transforme en acide chlorhydrique, l'acide cyanurique se dissout dans l'eau, d'où il se dépose ensuite coloré en blanc parfait. Dans l'une et l'autre méthode, l'ammoniaque reste combinée avec l'acide le plus fort. On obtient l'acide cyanurique sous forme de cristaux bien nets, en le dissolvant jusqu'à saturation dans de l'eau qu'on fait bouillir au moyen d'un bain de sable, et laissant refroidir la dissolution avec ce bain.

L'acide cyanurique est incolore, inodore et presque insipide ; il rougit le papier de tournesol. Exposé à la chaleur du mercure bouillant, il se sublime en partie sous forme d'aiguilles blanches, brillantes ; tandis qu'une autre partie se transforme, ainsi que je l'ai déjà dit, en acide cyanique aqueux. D'après *Wöhler*, il peut être obtenu à l'état anhydre et à l'état aqueux. Préparé par les

méthodes de dépuration indiquées plus haut, il est aqueux, et ses cristaux appartiennent au système du prisme quadrangulaire oblique. A une douce chaleur, ils perdent 21,75 pour cent d'eau, deviennent laiteux et opaques, et passent à l'état d'acide anhydre, que l'on peut aussi obtenir sous forme cristalline, en le dissolvant à chaud dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique concentré, et laissant refroidir lentement la dissolution. On obtient des octaèdres carrés réguliers qui, cependant, apparaissent d'ordinaire sous la forme de prismes à quatre pans, un peu obliques, et terminés par des pyramides à deux faces. Chauffés, ces cristaux n'effleurissent pas, mais ils décrépitent fortement. Il est à remarquer que l'acide cyanurique se dissout, à l'aide de la chaleur, dans les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique concentrés, sans subir d'altération.

L'acide cyanurique se compose d'un nombre égal d'atomes de carbone, d'hydrogène, de nitrogène et d'oxygène, ce qui fait sur 100 parties :

Carbone. ....	27,836
Hydrogène. ....	2,312
Nitrogène. ....	32,799
Oxygène. ....	37,053

Lors des expériences que *Wöhler* et *Liebig* entreprirent, pour déterminer le poids atomique de cet acide, en le saturant avec des bases, ces deux chimistes obtinrent un sel potassique dans lequel l'oxygène de l'acide était trois fois celui de la base ; si ce sel se trouvait composé de 1 atome de potasse et de 1 atome d'acide, l'acide serait formé de  $C^3H^3N^3 + 3O$ . Mais il se présenterait ici le cas extraordinaire, que l'atome de l'acide renfermerait  $1 \frac{1}{2}$  équivalent tant d'hydrogène que de nitrogène, tandis que nous savons que ces deux corps élémentaires contractent toujours des combinaisons par doubles atomes. Cependant ces chimistes trouvèrent plus tard un autre sel potassique, dans lequel l'acide renferme six fois autant d'oxygène que la base. Si le premier sel est composé de 2 atomes de potasse et de 1 atome d'acide, et le dernier de 1 atome de potasse et de 1 atome d'acide, la composition de l'acide sera  $C^6H^6N^6 + 6O$ . Mais le rapport de la capacité de saturation de l'acide cyanurique ne peut pas encore être regardé comme déterminé, et de nouvelles expériences, étendues sur un plus grand nombre de bases et à différents degrés de saturation, sont nécessaires, avant que nous

puissions regarder comme certaines nos connaissances sur le poids atomique de cet acide et sur le nombre d'atomes de ses éléments. En tout cas il est évident que l'acide cyanurique est une modification polymérique de la copule qui entre dans la composition de l'urée. Dans l'acide aqueux cristallisé, l'oxygène de l'eau est à celui de l'acide = 2:3 ou = 4:6; 1 atome d'eau y joue le rôle de base, et le reste est à l'état d'eau de cristallisation. Aucune expérience n'a été entreprise pour déterminer si cette dernière eau peut être éliminée à une température où l'acide ne perd pas l'eau de constitution.

D'après une théorie propre à *Liebig*, il existe des acides, appelés *acides polybasiques*, qui exigent sur un atome plusieurs atomes de base pour leur saturation. En outre, *Liebig* a trouvé que les cyanurates exposés à une certaine température, abandonnent de l'eau, qui, d'après l'idée exposée plus haut sur la composition de l'acide cyanurique, n'est pas toute formée. Or, en partant de cette théorie et s'appuyant de l'observation que nous venons de citer, il a conclu que l'acide cyanurique était un acide tribasique, composé de 3 équivalents de cyanogène et de 3 atomes d'oxygène =  $\text{Cy}^3 + \text{O}^3$ , et il a admis que ce qui a été considéré ici comme un acide anhydre, était =  $\text{C}^6\text{N}^6\text{O}^3 + 3\text{H}$ , et que l'acide cristallisé aqueux était =  $\text{Cy}^3\text{O}^3 + 5\text{H}$ . Si l'on chauffe fortement le sel potassique dans lequel l'acide renferme six fois autant d'oxygène que la base, il se dégage, d'après les expériences de *Liebig*, 1 atome d'eau, et le résidu est =  $\text{K} + \text{Cy}^3\text{O}^3 + 2\text{H}$ . Mais si l'on traite de la même manière le sel potassique dans lequel l'acide ne renferme que trois fois autant d'oxygène que la base, il se dégage 2 atomes d'eau, et l'on obtient pour résidu  $2\text{K} + \text{Cy}^3\text{O}^3 + \text{H}$ . Dans le premier cas, ce seraient 2 atomes d'eau et 1 atome de potasse; dans le dernier, 1 atome d'eau et 2 atomes de potasse qui constitueraient les 3 atomes de base, par lesquels l'acide se trouverait saturé. Mais jusqu'à présent la combinaison de  $3\text{K} + \text{Cy}^3\text{O}^3$  n'a pu être obtenue. Cependant, on a tout lieu de penser que si cette manière de voir était juste, la potasse, la plus forte de toutes les bases, serait en état d'expulser aussi le dernier atome d'eau, ce liquide étant la plus faible des bases. De plus, *Liebig* a négligé d'examiner la nature du résidu que l'on obtient quand ces sels perdent leur eau par l'action de la chaleur. Or, il est probable que, dans ce cas, l'élimination de l'eau, par l'effet d'une tempé-



rature élevée, soit un phénomène analogue à celui que présentent les sels doubles que forme l'acide tartrique avec l'oxyde antimonique ; de plus, il peut arriver que le sel primitif soit reproduit par une addition d'eau, ou bien qu'il se transforme, sous l'influence de l'eau, en un autre sel. Rien n'a été constaté à cet égard. *Liebig* trouva aussi qu'en mêlant une solution de cyanurate ammonique avec une grande quantité d'ammoniaque caustique, précipitant la liqueur par le nitrate argentique, et faisant bouillir le précipité de cyanurate argentique avec la liqueur ammoniacale, on obtenait un sel argentique insoluble, qui ne renfermait plus d'hydrogène, mais se trouvait composé de 3 atomes d'oxyde argentique, combinés avec 1 atome de  $\text{Cy}^3\text{O}^3$ . Mais ce sel peut tout aussi bien être formé de 3 atomes de cyanate argentique, et *Liebig* n'a pas fait voir qu'on pouvait en extraire de l'acide cyanurique. Cette question ne peut donc pas être envisagée comme résolue.

*Liebig* a décrit un autre acide que l'on obtient en traitant le mellan (radical composé de carbone et de nitrogène qui sera décrit à l'article *Acide mellanhydrique*) par l'acide nitrique bouillant, jusqu'à ce qu'il soit dissous. Les deux corps se décomposent réciproquement, et, par le refroidissement, la liqueur acide fournit des cristaux d'un acide auquel *Liebig* a donné le nom d'*acide cyanylique*. D'après lui, cet acide est composé de la même manière, a la même capacité de saturation, et contient, à l'état cristallisé, la même quantité d'eau que l'acide cyanurique ; mais il est plus soluble dans l'eau. Toutefois cette différence disparaît quand, après avoir dissous cet acide dans l'acide sulfurique concentré, on le précipite par l'eau, ou quand on le dissout dans un alcali et qu'on emploie ensuite un acide pour le précipiter. D'après cela, il n'existe aucune raison pour regarder cet acide comme une modification particulière de l'acide cyanurique.

Pour ce qui concerne le cyanurène, radical problématique de l'acide cyanurique, il n'est pas possible de se prononcer sur ce corps tant que la nature de l'acide lui-même n'est pas mieux connue.

J'ai dit plus haut que l'acide cyanique aqueux se transformait à quelques degrés au-dessus de zéro, avec dégagement de chaleur, en un corps blanc, solide, indifférent, auquel *Wöhler* et *Liebig* ont donné le nom d'*acide cyanurique insoluble*. Il affecte la forme d'une poudre blanche, ou bien celle d'une masse cohérente,

blanche, à cassure terreuse. Mais ce n'est pas seulement par le changement spontané de l'acide cyanique distillé, aqueux, qu'on peut se procurer cette substance, on l'obtient sans distillation préalable, en triturant, avec le concours d'une douce chaleur, un mélange de parties égales de cyanate potassique et d'acide oxalique cristallisé. Il se produit alors momentanément de l'acide cyanique aqueux, reconnaissable à l'odeur qui lui est propre, et la masse, d'abord pultacée, devient solide. L'eau bouillante en extrait ensuite de l'oxalate potassique, en laissant l'acide cyanurique insoluble. Ce dernier acide peut aussi être obtenu, quoiqu'en quantité moindre, par la décomposition des cyanates, au moyen de l'acide chlorhydrique concentré.

Ce corps est tout à fait sans action sur d'autres corps; et s'il se combine avec eux, cela n'arrive qu'en vertu d'une transposition de ses éléments, par laquelle il se trouve converti, soit en acide cyanique aqueux, soit en acide cyanurique, soit en un mélange des deux. Par la distillation sèche, il est transformé, comme l'acide cyanurique, en acide cyanique aqueux. Il est insoluble dans l'eau, dans les acides nitrique et chlorhydrique; l'eau régale est sans action sur lui; l'acide sulfurique, au contraire, le transforme en carbonate ammonique, sel dont la base reste unie à l'acide sulfurique, tandis que l'acide carbonique se dégage avec effervescence.

La potasse caustique dissout ce corps assez facilement. La solution renferme principalement du cyanurate, mais aussi un peu de cyanate potassique, qui, par l'évaporation, se transforme, avec dégagement d'ammoniaque, en un carbonate.

Comme l'acide cyanurique, ce corps contient un nombre égal d'atomes de carbone, d'hydrogène, de nitrogène et d'oxygène; mais le nombre absolu des éléments est encore inconnu. Si c'est lui qui, dans l'urée, constitue la copule de l'ammoniaque, il est composé de  $C^2H^2N^2 + 2O$ , et son poids atomique est alors = 539,76. Dans ces derniers temps, *Liebig* a regardé comme probable que ce corps était composé de  $NH + \bar{C}$ , c'est-à-dire, que c'était une oxalimide à laquelle il a donné le nom de *cyamélide*.

### 3. Acide euchronique et paramide.

Ces corps, découverts par *Wöhler*, sont des produits de la métamorphose du mellitate ammonique. Pour les obtenir, on introduit

ce sel, réduit en poudre fine, dans une capsule de porcelaine, on l'étend de manière qu'il forme une couche mince, et on le maintient pendant plusieurs heures, au bain d'huile, à une température d'au plus  $+150^{\circ}$ , en le remuant sans cesse. On peut aussi arrêter l'opération, dès que l'ammoniaque, qui commence à se dégager à  $+100^{\circ}$ , ne se fait plus sentir. Si la température s'élève au-dessus de  $+160^{\circ}$ , on obtient des produits secondaires, qui troublent le résultat. Si, au contraire, elle est trop basse, il reste beaucoup de sel non altéré. La décomposition étant terminée, le mellitate ammonique se trouve transformé en une poudre jaune pâle qui s'échauffe quand on y met de l'eau, devient blanche, et se décompose en deux substances : savoir, en un corps blanc, qui reste sans se dissoudre, et en un sel ammonique qui se dissout. Le premier est la *paramide*, le dernier l'*euchronate ammonique*. On place la masse sur un filtre, on laisse égoutter la solution, et on lave la paramide avec de l'eau, jusqu'à ce que la liqueur qui passe ne soit plus acide. Pour arriver à ce terme, il faut continuer les lavages pendant longtemps, et se servir d'eau froide, parce que l'eau chaude altère la paramide, quoique lentement. La solution ainsi obtenue, étant évaporée à sec, le sel ammonique reste sous la forme d'une masse blanche, légèrement cristalline.

La paramide, appelée ainsi provisoirement, parce qu'elle paraissait être un corps semblable aux amides, est, à l'état sec, une masse blanche, amorphe, agglomérée, assez dure. A l'air, elle prend insensiblement une teinte jaunâtre par une réaction due à de l'ammoniaque. Elle est tout à fait sans odeur et sans saveur. L'eau, l'alcool, l'acide nitrique, même le mélange de celui-ci avec l'acide chlorhydrique, ne la dissolvent point. Elle est soluble dans l'acide sulfurique chaud, et l'eau la précipite de la liqueur sans qu'elle ait subi d'altération. Exposée à une température de  $+200^{\circ}$ , elle n'est point altérée, et ne perd point d'eau. Chauffée davantage, elle se carbonise avec dégagement de cyanure ammonique, et formation d'un sublimé qui est en partie à demi fondu et d'un vert bleuâtre foncé, en partie composé d'aiguilles cristallines, d'un jaune de soufre et d'une saveur amère. Ces cristaux n'ont pas été soumis à un examen ultérieur. Bouillie avec beaucoup d'eau, pendant des journées entières, la paramide se dissout peu à peu. La solution est acide et laisse, après l'évaporation, un sel

ammonique nouvellement formé. Cette transformation s'opère avec la plus grande facilité lorsqu'on fait agir l'eau à une température d'environ  $+200^{\circ}$ , dans un tube de verre fort, fermé à la lampe aux deux extrémités. On obtient ainsi une solution très-acide, ne contenant autre chose que du bimellitate ammonique. La solution de potasse caustique produit le même changement avec dégagement d'ammoniaque; mais la réaction n'a pas lieu instantanément, car la paramide se combine d'abord avec la potasse, sans être altérée. Lorsqu'on verse dessus de la potasse ou de l'ammoniaque, elle change sur-le-champ d'aspect, devient volumineuse, et se dissout ensuite dans l'eau qu'on y ajoute. Les acides la précipitent sans altération de la liqueur. Mais cela n'a plus lieu, si la solution a été abandonnée pendant quelque temps à elle-même; elle dégage alors de l'ammoniaque, et renferme un euchronate qui se convertit plus tard en mellitate. A l'aide de la chaleur, cette réaction est produite de suite.

Les analyses de ce corps, comparées à sa manière de se comporter avec l'eau à  $+200^{\circ}$ , ont conduit à le regarder comme formé de  $C^8H^2N^2O^4$ , et à lui attribuer un poids atomique  $= 1190,48$ . Il résulte de là que sur 100 parties il renferme :

Carbone.....	50,48
Hydrogène.....	1,04
Nitrogène.....	14,87
Oxygène.....	33,61
	100,00

Évidemment c'est un acide, mais un acide si altérable que, sous l'influence de l'eau et des bases, ses principes constituants se groupent facilement de manière à former de l'ammoniaque et de l'acide euchronique ou mellitique. Reste à décider si ce corps renferme de l'eau toute formée ou non, et s'il est peut-être  $= C^8N^2O^3 + 2H$ . Lorsqu'il se transforme en bimellitate ammonique, par l'action de l'eau à  $+200^{\circ}$ , les éléments de 2 atomes d'eau entrent dans sa composition, et forment ainsi 1 équivalent d'ammoniaque et 2 atomes d'acide mellitique.

*Acide euchronique.* Le nom de cet acide est tiré de *ευχρονος*, de belle couleur, et fait allusion à sa manière de réagir si caractéristique. Il est contenu dans le sel ammonique, préparé comme nous l'avons dit plus haut. Ce sel est produit en proportion d'au-

tant plus grande, relativement à celle de la paramide, que la température à laquelle le mellitate ammonique se décompose est plus basse. Pour isoler l'acide, on dissout le sel ammonique dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante, et on mêle la solution encore chaude avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique. Pendant le refroidissement, l'acide euchronique se dépose sous la forme d'une poudre cristalline blanche; et quand la liqueur est froide, elle n'en retient que très-peu en dissolution. On purifie l'acide, en le faisant cristalliser de nouveau à l'aide de l'eau bouillante.

L'acide euchronique cristallise en prismes obliques, quadrangulaires, aplatis, réunis quelquefois d'une manière particulière en jumeaux. Il est très-peu soluble, a une saveur faiblement aigrelette, mais réagit fortement à la manière des acides. Exposés à l'action de la chaleur, les cristaux perdent 10,49 pour cent ou 2 atomes d'eau, et deviennent opaques, sans tomber en poussière. Quelquefois l'acide est obtenu sous forme de cristaux jaunâtres assez grands; mais alors il contient de l'ammoniaque. L'acide effleuré peut être chauffé jusqu'à  $+280^{\circ}$  au moins, sans subir d'altération. Lorsqu'on pousse plus loin l'action de la chaleur, il fond en bouillonnant, et se décompose en donnant les mêmes produits que fournit la paramide. A l'état de dissolution aqueuse, il n'est altéré que très-lentement par la température de l'ébullition; néanmoins on trouve dans l'eau-mère qui reste, après qu'il a cristallisé, toujours une petite portion d'un sel ammonique. Mais lorsqu'on chauffe l'acide euchronique avec de l'eau jusqu'à  $+200^{\circ}$ , en se servant pour cela d'un tube de verre fermé aux deux bouts, il s'assimile les éléments de l'eau, et se transforme entièrement en surmellitate ammonique. Il ne subit aucune altération de la part des acides chlorhydrique et nitrique. Avec les bases il forme des sels jaunes; mais lorsqu'on le chauffe avec une solution alcaline, mise en excès, il se transforme en acide mellitique, en dégageant de l'ammoniaque.

C'est avec le zinc que l'acide euchronique offre la réaction la plus remarquable. Il est transformé par ce métal en un corps bleu foncé, qui se dépose de l'acide dissous sur le zinc, sans qu'il y ait dégagement de gaz hydrogène. Le métal bien décapé, étant introduit dans la solution de l'acide, sa surface prend instantanément une magnifique couleur bleue. Cette coloration est si intense,

que la plus légère trace d'acide euchronique est découverte, quand on met une goutte de la liqueur qui le contient, sur du zinc décapé. Le corps bleu ne se détache pas du métal, pas même lorsqu'on place celui-ci dans une solution d'acide euchronique bouillante. Dans ce cas, la couleur devient peu à peu d'un bleu si intense qu'elle en paraît noire; mais elle offre alors un léger reflet rouge comme l'indigo. Par l'immersion du zinc dans l'acide chlorhydrique étendu, le corps bleu est détaché. Après avoir été lavé et séché, il forme une masse noire qui ne contient point de zinc.

La plus légère chaleur qu'on lui applique, même lorsqu'il est seulement posé sur du papier, suffit pour le rendre instantanément blanc, dans toute sa masse; il se trouve alors ramené à l'état d'acide euchronique. Il se dissout dans les alcalis caustiques, en donnant à la liqueur une couleur pourpre des plus intenses et des plus belles. Mais, dans cet état de dissolution, il s'altère si facilement, au contact de l'air, que la liqueur commence de suite à se décolorer, à partir de la surface, et qu'il suffit de l'agiter ou de la verser dans un autre vase, pour la décolorer entièrement. On obtient ce corps uni au fer, en mêlant une solution d'acide euchronique avec du chlorure ferreux dissous, et ajoutant un alcali à la liqueur. Il se forme alors un précipité volumineux, d'un violet foncé et d'une couleur très-belle, mais qui ne tarde pas à prendre, à l'air, la couleur brune de l'hydrate ferrique. Enfin, ce corps est produit aussi par le courant galvanique; il se dépose d'une solution alcaline d'acide euchronique sur le pôle négatif de la pile.

La composition de ce corps bleu n'a pu être déterminée jusqu'à présent, à cause de la rareté de la matière. On ne peut guère douter qu'il ne résulte d'une addition d'hydrogène aux parties constituantes de l'acide euchronique.

En prenant en considération le mode de production de l'acide euchronique et sa manière de se comporter avec de l'eau à  $+200^{\circ}$ , les résultats des analyses auxquelles il a été soumis, ne s'accordent qu'avec la composition  $C^2H^2N^2O^7$ . D'après cela, il est formé sur 100 parties de :

ACIDE EUCHRONIQUE.

729

Carbone.....	50,33
Hydrogène.....	0,69
Nitrogène.....	9,88
Oxygène.....	39,10
	100,00

Poids atomique = 1790,96. L'acide effleuri est alors =  $\text{H} + \text{C}^{\text{v}}\text{H}^{\text{v}}\text{N}^{\text{v}}\text{O}^{\text{v}}$ , et l'acide cristallisé contient en outre 2 atomes d'eau. En se transformant en surmellitate ammonique, 1 atome d'acide euchronique forme, avec 2 atomes d'eau, 1 équivalent d'ammoniaque, et 3 atomes d'acide mellitique. L'acide cristallisé renferme donc les mêmes éléments et dans la même quantité, que 1 équivalent d'ammoniaque et 3 atomes d'acide mellitique.

Cependant, d'après la manière de voir de *Wöhler*, la composition de l'acide euchronique est encore soumise à des doutes analogues à ceux qui se rapportent à la composition de l'acide cyanurique, et un nouvel examen de ses sels pourra seul les faire disparaître. Selon toute apparence, cet acide perd, en se combinant avec l'oxyde argentique, tout son hydrogène sous forme d'eau, et 2 atomes d'oxyde argentique prennent alors la place de l'hydrogène. D'après cela, l'acide anhydre serait =  $\text{C}^{\text{v}}\text{N}^{\text{v}}\text{O}^{\text{v}}$ , et l'acide aqueux =  $\text{H}^{\text{v}} + \text{C}^{\text{v}}\text{N}^{\text{v}}\text{O}^{\text{v}}$ . En supposant que ces formules expriment la véritable composition, *Wöhler* pense que l'acide euchronique pourrait être regardé comme de l'acide mellitique copulé, =  $2\text{C}^{\text{v}}\text{O}^{\text{v}} + \text{C}^{\text{v}}\text{N}^{\text{v}}$ , c'est-à-dire, comme formé de 2 atomes d'acide mellitique, copulés avec 1 atome de nitrure de carbone contenant 4 atomes de carbone et 2 atomes de nitrogène. Cette composition expliquerait aussi pourquoi l'acide se combine toujours, à ce qu'il paraît, avec 2 atomes de base. De son côté, la paramide (=  $\text{C}^{\text{v}}\text{H}^{\text{v}}\text{N}^{\text{v}}\text{O}^{\text{v}}$ ) serait =  $\text{C}^{\text{v}}\text{O}^{\text{v}} + \text{C}^{\text{v}}\text{N}^{\text{v}}$ ; elle contiendrait donc la même copule, unie à la moitié de l'acide mellitique, et de plus, 1 atome d'eau. En ajoutant à la composition de cette copule 4 atomes d'eau, on a du mellitate ammonique.

## HYDRACIDES.

---

Les combinaisons des corps halogènes avec l'hydrogène sont appelées *hydracides*. Ceux qui contiennent un corps halogène simple ont la plus grande ressemblance extérieure avec les oxacides ; leurs solutions aqueuses ont une saveur acide âcre ; ils rougissent le papier de tournesol, et donnent, en se combinant avec les bases salifiables, des sels neutres, ayant tant d'analogie avec ceux provenant de la combinaison des oxacides avec les mêmes bases, que pendant longtemps on a regardé ces hydracides comme des oxacides. Mais la saturation d'un hydracide par une base offre cette différence, que l'hydrogène de l'acide se combine avec l'oxygène de la base, et forme ainsi de l'eau, tandis que le corps halogène entre en combinaison avec le radical de la base, qui ne contient point d'oxygène. Nous partageons les hydracides, comme les oxacides, en deux classes ; savoir : en acides à *radical simple* et en acides à *radical composé*.

La première classe comprend les hydracides formés par le chlore, le brome, l'iode et le fluor ; la seconde, ceux produits par le cyanogène, le mellan, le rhodan et le xanthan.

La question de savoir si un hydracide, qui se combine avec une oxybase, entre en combinaison avec l'oxyde, sans qu'il y ait décomposition réciproque, est longtemps restée indécise. Beaucoup de chimistes soutenaient qu'il n'y avait point de décomposition, et que le sel obtenu était formé d'un oxyde et d'un hydracide. D'après cette opinion, il ne se produit de l'eau que lorsque la chaleur réagit sur la combinaison solide, et tandis que cette eau se volatilise, le radical de la base reste uni au corps halogène. Cette théorie n'était cependant applicable qu'aux sels contenant de l'eau de cristallisation susceptible d'être expulsée par la chaleur. On admettait alors que cette eau, lorsqu'elle n'était que de 1 atome sur chaque atome de sel, était produite par l'hydrogène de l'acide et l'oxygène



de la base, et quand sa quantité s'élevait à plusieurs atomes, on supposait qu'au moins un de ces atomes avait pris naissance de cette manière. Mais cette théorie se trouve combattue par le fait que beaucoup de ces sels, par exemple ceux de potassium, de sodium, de plomb, etc., ne se combinent pas avec de l'eau de cristallisation. Lorsqu'on mêle une solution un peu concentrée de soude (oxyde de sodium) avec de l'acide chlorhydrique, également concentré, de petits cristaux de chlorure sodique (sel marin) ne tardent pas à se déposer, qui ne contiennent ni hydrogène ni oxygène. L'eau produite pendant la formation de ces cristaux, par l'hydrogène de l'acide et l'hydrogène de la soude, est restée dans la liqueur. Lorsqu'on introduit dans une cloche de verre, remplie sur le mercure de gaz acide chlorhydrique, une petite portion d'oxyde plombique exempt d'eau, le gaz est absorbé, et on voit de l'humidité paraître sur les parois de la cloche; elle provient de l'eau qui s'est formée et qui s'est saturée d'une partie du gaz acide, tandis que l'oxyde plombique a été transformé en chlorure. Lorsqu'on fait arriver du gaz acide chlorhydrique dans un tube de verre, rempli jusqu'à un certain point d'oxyde plombique, ce dernier s'échauffe par suite de sa combinaison avec le gaz, et il s'en dégage de l'eau, qui se condense sur les parties moins chaudes du tube. Si l'on verse de l'acide chlorhydrique liquide, goutte à goutte, dans une solution concentrée d'acétate plombique, il se précipite du chlorure plombique, contenant aussi peu d'hydrogène et d'oxygène que le chlorure duquel se sépare de l'eau, quand l'acide gazeux est absorbé par l'oxyde plombique.

Les chimistes qui défendent l'existence des sels composés d'un hydracide et d'un oxyde, soutiennent, pour affaiblir la force de ces preuves, que cette espèce de combinaisons est toujours produite quand un sel haloïde se dissout dans l'eau. Il est clair qu'on ne peut alors voir ce qui se passe. Mais si, lors de la solution du chlorure sodique dans l'eau, le sodium se combinait avec l'oxygène et le chlore avec l'hydrogène, il devrait y avoir dégagement de chaleur; au lieu de cela, c'est du froid qui est produit, absolument comme dans le cas où un corps solide, qui n'entre pas en combinaison chimique avec l'eau, est dissous dans l'eau, et passe de l'état solide à l'état liquide. En outre, on connaît une autre expérience très-belle, qui démontre que les solutions ne contiennent pas des sels formés d'un hydracide et d'un oxyde. D'après cette

manière de voir, une solution aqueuse de chlorure aurique devrait contenir du chlorhydrate d'oxyde d'or. Or, lorsqu'on y verse de l'acide bromhydrique, elle change sur-le-champ de couleur, et prend la teinte orange foncé qui appartient au bromure aurique; et si l'on distille alors la liqueur jusqu'à ce qu'il n'en reste dans la cornue qu'une faible portion, il passe de l'acide chlorhydrique avec l'eau. Mais la force de combinaison de l'acide chlorhydrique prédomine tellement sur celle de l'acide bromhydrique, que s'il s'agissait d'expulser le premier de sa combinaison avec un oxyde, par le moyen de l'acide bromhydrique, il serait impossible d'y parvenir. Si, au contraire, il n'y a en présence que des combinaisons de l'or avec le chlore et du brome avec l'hydrogène, le corps halogène, plus puissant, doit se combiner avec l'hydrogène fortement électropositif, tandis que le corps halogène plus faible s'unit à l'or faiblement électropositif; c'est précisément ce qui a lieu. On peut donc avec assurance regarder cette question comme décidée.

Les hydracides forment tant des sels acides que des sels basiques. Les premiers sont rares, et consistent en une combinaison d'un sel haloïde avec l'hydracide non décomposé, lequel peut être expulsé sans altération par l'action de la chaleur. Les sels haloïdes avec excès de base sont, au contraire, assez communs. La majeure partie des bases insolubles ou peu solubles dans l'eau en produisent. Ils résultent de l'union de l'oxyde du métal avec le sel haloïde de ce même métal. Ils donnent aussi naissance, comme les oxacides, à des sels doubles. A l'histoire des sels, j'aurai l'occasion de revenir en détail sur tous ces points.

Les hydracides ne forment pas avec l'eau des combinaisons déterminées comme le font les oxacides. Cependant ils s'unissent à l'eau avec dégagement de chaleur. Ainsi l'acide fluorhydrique concentré que l'on verse goutte à goutte dans l'eau, occasionne un sifflement semblable à celui que produirait l'immersion d'un fer chaud. Ces combinaisons ont alors de l'analogie avec celles provenant de l'union d'un sel haloïde avec l'oxyde du radical, c'est-à-dire, qu'elles consistent en une combinaison de l'oxyde d'hydrogène avec le composé haloïde de l'hydrogène.

Le soufre, le sélénium et le tellure forment aussi avec l'hydrogène des combinaisons douées de propriétés acides. Cependant nous ne les comptons pas au nombre des hydracides, parce que de même

que l'eau s'unit aux oxydes, ils forment de véritables sels avec les bases fortes, produites par l'union de ces corps basigènes avec les radicaux des alcalis et des terres alcalines. Pour cette raison, nous ne les appelons pas acide sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique, mais sulfide hydrique, sélénide hydrique et telluride hydrique.

### *Hydracides à radicaux simples.*

#### *1. Acide chlorhydrique.*

L'*acide chlorhydrique* (*chloride hydrique*), connu depuis bien longtemps sous le nom d'*acide muriatique* ou d'*acide marin*, était redevable de cette dénomination au sel marin, par la décomposition duquel, au moyen de l'acide sulfurique, on l'obtenait.

On ne le rencontre dans la nature que parmi les produits de l'action volcanique. C'est une des substances aériformes qui sortent du cratère des volcans. On le trouve quelquefois aussi à l'état de liberté, dans des flaques d'eau, dans des contrées volcaniques.

Le sel marin est composé de chlore et d'un métal appelé sodium. Lorsqu'on verse dessus de l'acide sulfurique aqueux, le sodium se combine avec l'oxygène de l'eau, et produit de la soude, dont l'union avec l'acide sulfurique donne naissance à du sulfate sodique; tandis que le chlore et l'hydrogène, en se combinant à l'état naissant, forment de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique est par lui-même gazeux; mais il appartient au nombre des gaz coercibles. Pour l'obtenir à l'état de gaz, on se sert d'une cornue tubulée dans laquelle on verse du sel marin, préalablement fondu et cassé, après le refroidissement, en morceaux de la grandeur d'une noix. On adapte à la tubulure de la cornue un tube de sûreté (voy. l'article *Tube de sûreté* dans le dernier volume), comme dans la fig. 1, pl. II, et c'est par ce tube qu'on verse l'acide sulfurique concentré, par petites portions, sur le sel marin. Le col de la cornue se trouve réuni par un tube de caoutchouc à un autre tube rempli de chlorure calcique. Ce sel est destiné à dessécher parfaitement le gaz acide chlorhydrique; mais lorsqu'on a employé du sel marin fondu et de l'acide sulfurique tout à fait concentré, on peut très-bien s'en passer. En dernier lieu, le gaz est conduit, à l'aide d'un tube de verre recourbé,

comme d'ordinaire, dans un appareil à mercure, à l'aide duquel on le recueille sur du mercure dans une cloche ou un flacon renversé et rempli de mercure. C'est l'air atmosphérique de la cornue qui arrive d'abord. Pour s'assurer si tout l'air est dégagé, on bouche avec le doigt un flacon presque entièrement rempli de gaz, on le plonge renversé dans de l'eau, et on retire le doigt. Le gaz acide est alors instantanément absorbé par l'eau, et l'air reste. Dès que l'on trouve, en renouvelant cet essai, qu'il n'y a plus d'air, on recueille le gaz pour s'en servir. Dans ces expériences, la partie ascendante du tube de sûreté doit être plus longue que dans les cas ordinaires, parce qu'en recueillant le gaz sur le mercure on a besoin de mettre dans ce tube une haute colonne d'acide sulfurique, afin de vaincre la pression exercée par le mercure sur l'extrémité du tube de dégagement. Si le tube de sûreté est trop court, il se remplit d'acide jusqu'au bord, sans qu'il arrive de cet acide dans l'appareil, ou bien, s'il y pénètre, il est refoulé par le gaz qui se dégage, et qui prend alors son chemin à travers le tube de sûreté.

Le gaz acide chlorhydrique est incolore. Il a une odeur acide, âcre et suffocante, et répand une fumée épaisse à l'air; ce qui dépend de ce qu'il condense du gaz aqueux, qui le convertit en acide chlorhydrique liquide très-divisé, formant une vapeur visible. Son poids spécifique est 1,2546. Il est composé de 1 volume de gaz hydrogène et de 1 volume de gaz chlore, réunis, sans condensation, en 2 volumes de gaz acide chlorhydrique. Il contient en poids :

	Centièmes.	Atomes.
Hydrogène. ....	2,24	1
Chlore. ....	97,76	1

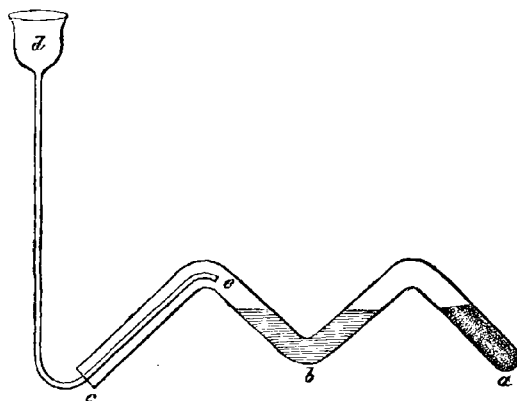
Son poids d'équivalent est 455,132 =  $\text{H}^2\text{Cl}^2$  ou  $\text{HCl}$ .

L'acide chlorhydrique gazeux n'est point décomposé par le charbon, même avec le secours de la plus forte chaleur; mais il l'est par les métaux qui décomposent l'eau, et ces corps se combinent avec le chlore, laissant du gaz hydrogène, qui forme la moitié du volume du gaz acide. Les oxydes métalliques le décomposent aussi; le chlore se combine avec le métal, et l'hydrogène avec l'oxygène, produit de l'eau, qui distille, si l'on fait l'expérience à une température élevée. A la température ordinaire de l'air, les oxydes qui constituent les bases les plus fortes dévelop-

pent un haut degré de chaleur lorsqu'elles décomposent le gaz acide chlorhydrique. Si, par exemple, on introduit de la baryte pure et anhydre dans ce gaz, elle se convertit en chlorure barytique, avec dégagement de lumière, et de l'eau se condense sur la paroi interne du vaisseau. Le gaz ne laisse point échapper son hydrogène sans la présence d'un corps avec lequel le chlore puisse se combiner; et lorsque après avoir mêlé ensemble du gaz acide chlorhydrique et du gaz oxygène, on fait passer l'étincelle électrique à travers le mélange, il se forme bien une petite quantité d'eau, et un peu de chlore est mis en liberté, mais la décomposition ne va pas, d'après les expériences de *Henry*, au delà d'un trente-cinquième du volume du gaz.

A la température de  $+10^{\circ}$ , ce gaz peut être liquéfié par une pression de 18 atmosphères. *Humphry Davy*, à qui l'on doit cette découverte, procéda à l'expérience comme il suit. Il prit un tube fermé par un de ses bouts, et il le recourba de manière à produire trois angles presque droits, comme le montre la figure 18 ci-contre. Par le bout ouvert il y introduisit du sel ammoniac

Fig. 18.



(chlorure ammoniac) en poudre grossière, qu'il fit arriver dans l'extrémité fermée *a*. Puis il donna au tube une position horizontale, telle que l'angle du milieu fût tourné vers le bas, et il y versa de l'acide sulfurique de manière à remplir la moitié de la hauteur des branches qui forment

l'angle *b*. A cet effet, il fit usage d'un entonnoir, *d e e*, dont le tube, long et étroit, était recourbé dans le milieu, de manière à se diriger en haut. Cet entonnoir fut, comme le montre la figure, introduit dans le tube de verre jusqu'au point *e*, et retiré après qu'on eut versé l'acide, avec la précaution de ne pas salir la branche descendante. Tout étant ainsi disposé, l'extrémité *c* du tube de verre fut fermée à la lampe, en ayant soin de ne pas dé-

ranger l'appareil de sa position. Le bout fermé s'étant refroidi, on inclina le tube, pour faire arriver l'acide sulfurique dans l'extrémité *a*. Il se dégaga de l'acide chlorhydrique gazeux, et l'extrémité *c* étant refroidie, le gaz se condensa sous la pression exercée par les nouvelles portions de gaz développées. *Davy* trouva que l'acide ainsi liquéfié était jaune; mais *Neumann* a fait voir qu'on peut l'obtenir à l'état incolore, en se servant d'acide sulfurique bien bouilli et de sel marin, qui a été débarrassé, par la calcination, de toutes les matières organiques.

Le gaz acide chlorhydrique est absorbé par l'eau avec une telle avidité, qu'un flacon qui est plein de ce gaz, et qu'on ouvre sous l'eau, s'en remplit aussi vite que s'il était vide d'air. C'est une belle expérience, qui réussit parfaitement lorsque, par exemple, ayant presque entièrement rempli un flacon de gaz sur le mercure, on met le doigt sur son orifice, qu'on le plonge, celui-ci tourné en bas, dans un vase plein d'eau, et qu'on l'ouvre au-dessous de la surface du liquide.

L'eau saturée de gaz acide chlorhydrique forme ce que nous appelons l'acide chlorhydrique concentré. C'est un liquide incolore, qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Il a une odeur acide et suffocante, une saveur âcre et corrosive. Lorsqu'on maintient de l'eau à la température de zéro, ou près de ce point, et qu'on la sature à cette température avec du gaz acide, le poids spécifique de l'acide peut être porté jusqu'à 1,2109, et il contient alors, en gaz, jusqu'à 480 fois le volume de l'eau. Si l'on sature l'eau à la température ordinaire de l'air, son poids spécifique devient 1,192 : elle contient alors 0,383 de son poids de gaz.

Cette solution de l'acide chlorhydrique dans l'eau est le réactif le plus généralement employé dans les recherches chimiques. Aussi en consomme-t-on de grandes quantités dans les laboratoires de chimie. Dans un grand nombre de cas, il est indispensable d'avoir de l'acide chlorhydrique d'une pureté absolue. Le chimiste doit donc le préparer lui-même, pour être assuré de la pureté du réactif, car les produits recommandés comme parfaitement purs par les fabricants, ne le sont que très-rarement.

*Grégoire* a fait connaître un procédé par lequel on peut obtenir facilement des quantités de  $\frac{1}{2}$  livre à 1 livre d'acide pur. On prend un matras à col étroit (voy. A, figure 19, planche I), et

d'une capacité proportionnée à la quantité d'acide qu'on veut préparer ; on y introduit 4 parties de sel marin, et on verse dessus 5 parties d'acide sulfurique concentré, préalablement étendu d'une quantité d'eau telle que sa densité est de 1,60. L'acide qui s'échauffe pendant qu'on le mêle avec l'eau, n'est employé qu'après s'être refroidi, et on doit être sûr qu'il a été débarrassé d'acide nitrique et d'oxyde nitrique. Le sel marin doit avoir été chauffé au rouge, ou mieux encore fondu. Quand il est froid, on le casse en morceaux assez petits pour entrer dans le matras ; s'il se trouvait dans un plus grand état de division, il y aurait, au moment où l'on verse l'acide, une forte effervescence, de sorte que beaucoup de gaz serait perdu, et le liquide monterait facilement dans le tube de dégagement. On introduit dans l'orifice du matras un bon bouchon, traversé par un tube de verre qui est recourbé comme le tube B C D de la figure 19. La partie supérieure de la branche descendante du tube porte une boule C un peu grande. Les deux extrémités du tube sont coupées obliquement, comme le montre la figure, pour des raisons que j'ai déjà indiquées à l'article préparation du gaz chlore. On chauffe le matras au bain de sable, jusqu'à ce que la liqueur commence à bouillir doucement. L'extrémité plus longue du tube de dégagement plonge dans un flacon, qui contient 2 parties d'eau pure, et qui se trouve placé sur un support que l'on peut à volonté hausser ou abaisser. Le flacon doit se trouver dans un autre vase contenant de l'eau froide, que l'on rafraîchit pendant l'opération, en y mettant de temps en temps de la glace, ou que l'on remplace par d'autre eau froide, afin que le liquide qui se trouve dans le flacon ne s'échauffe pas durant l'opération au delà de  $+ 15^{\circ}$ . L'orifice de la branche plus longue du tube de dégagement ne doit plonger dans l'eau qu'autant qu'il est nécessaire pour le fermer par ce liquide. Pendant l'ébullition il se dégage du gaz acide chlorhydrique qui est absorbé par l'eau ; en même temps celle-ci s'échauffe et augmente de volume ; c'est pourquoi le flacon doit être abaissé de temps à autre, afin que l'orifice du tube ne plonge pas plus en avant dans le liquide. Si pendant l'opération le matras se trouvait refroidi par un courant d'air, il pourrait arriver que le liquide du flacon fût absorbé et montât dans le tube. La boule C a pour but de recevoir une quantité de ce liquide telle que l'orifice du tube se trouve dégagé et aspire

de l'air, avant qu'aucune portion du liquide n'ait monté dans le matras. La dimension de la boule doit donc dépendre de la capacité du flacon. J'ai trouvé convenable d'employer deux ou trois boules, distantes l'une de l'autre de  $\frac{1}{8}$  de pouce, parce qu'elles sont moins fragiles qu'une seule boule, plus grande. On peut également parer à cet inconvénient, qui se présente surtout vers la fin de l'opération, en adaptant au bouchon un tube de sûreté. Mais le bouchon étant dans ce cas percé de deux trous, l'un pour le tube de sûreté et l'autre pour le tube de dégagement, il est rare qu'il ferme hermétiquement. — L'eau combinée avec l'acide augmente de poids en raison de l'acide qu'elle absorbe, et c'est l'eau qui se trouve près du fond du flacon qui est saturée la première. Quand les parties supérieures du liquide sont également saturées, le gaz acide s'élève en bulles, et on voit paraître à l'orifice du flacon une fumée blanche. On enlève alors le flacon, et on le remplace par un autre qui contient également 2 parties d'eau. A peu près une heure après avoir changé le flacon, le matras ne fournit plus de gaz ; il s'en dégage seulement des vapeurs d'acide chlorhydrique faible, c'est-à-dire, combiné avec beaucoup d'eau, et qui pour cette raison ne mérite pas d'être recueilli.

L'opération étant terminée, on trouve dans le premier flacon de l'acide chlorhydrique liquide, dont la densité est de 1,21, quand on a eu soin de refroidir le flacon avec de la glace ; dans le cas contraire, la densité de l'acide varie de 1,19 à 1,20, suivant que l'eau a été plus ou moins chauffée. L'acide du second flacon a rarement une densité supérieure à 1,10. On pourrait le saturer davantage par une seconde opération ; mais tel qu'il a été obtenu il sert dans un grand nombre de cas.

Les métaux qui, tels que l'arsenic et l'étain, accompagnent l'acide sulfurique, suivent l'acide chlorhydrique gazeux sous forme de chlorures volatils, lorsque le dégagement est opéré par de l'acide sulfurique concentré ; mais d'après le procédé que nous venons d'indiquer, ces chlorures restent dissous dans l'eau avec laquelle l'acide sulfurique a été étendu.

Pour préparer l'acide chlorhydrique plus en grand, on procède comme il suit : on se sert d'un appareil représenté pl. II, fig. 1. On introduit d'abord le sel marin dans la cornue, par la tubulure de laquelle on verse ensuite de l'acide sulfurique concentré. On



se sert volontiers, dans ce cas, d'un tube de sûreté, à l'aide duquel on peut verser l'acide peu à peu, par petites portions, et qui, tout en lui permettant d'entrer librement dans la cornue, ferme néanmoins le passage au gaz acide chlorhydrique qui se dégage. Cent parties de sel exigent 84 d'acide sulfurique dont le poids spécifique soit de 1,85. Dès que l'acide entre en contact avec le sel, il s'opère un dégagement de gaz, avec boursofflement de la masse, qui monterait hors de la cornue si l'on introduisait tout l'acide à la fois. On lute cette cornue à un récipient, qui est également tubulé et garni d'un tube allant se rendre dans un flacon à moitié plein d'eau distillée. Le récipient est destiné à recevoir tout ce qui pourrait s'échapper accidentellement de la cornue, ainsi que la petite quantité d'acide liquide moins pur qui passe ordinairement vers la fin de l'opération. On place la cornue dans un bain de sable; mais on ne commence à faire du feu dessous que quand tout l'acide sulfurique y a été introduit.

Si, après avoir versé l'acide, on attend jusqu'au lendemain, pour chauffer la cornue, il arrive quelquefois, surtout en hiver, quand le laboratoire est froid, que le récipient et le tube de dégagement se couvrent d'une légère croûte cristalline, qui ressemble d'aspect à la glace de nos vitres: c'est du chlorure stannique aqueux qui provient de l'étain contenu dans l'acide sulfurique.

Comme la cornue employée à cette opération est ordinairement perdue, et que, dans beaucoup d'endroits, les cornues tubulées sont aussi chères que difficiles à se procurer, on peut se servir, avec le même avantage, soit d'une bouteille de verre ronde, de grandeur convenable, soit d'une cruche de grès. On garnit l'orifice de ce vase d'un bouchon en bois bien ajusté, que traversent deux tubes, celui de sûreté, dont j'ai déjà parlé, et un autre, qui doit ne pas être trop mince, pour donner issue au gaz. Le bouchon peut être de liège au besoin; car, bien que l'acide l'attaque, il n'en ferme pas moins parfaitement le vase lorsque l'opération ne dure pas trop longtemps, et peut facilement être remplacé par un autre, s'il vient à être détruit. Cependant, il vaut mieux employer des bouchons de stéatite (*speckstein*). On bouche tous les joints avec un lut d'argile et de vernis à l'huile de lin. (*Voyez l'article Lut, dans l'Appendice.*) Le tube de dégagement traverse un bouchon hermétiquement adapté à un récipient tubulé, qui peut

alors être fort petit, et qu'on peut aussi remplacer par une bouteille dont le col soit assez large pour permettre que son bouchon reçoive en même temps le tube de dégagement. Comme l'action de l'acide sur le liége du récipient n'est pas favorisée par la chaleur, il ferme ordinairement bien pendant toute la durée de l'opération. La fig. 8, pl. II, représente cet appareil. A est une bouteille verte, ordinaire, qui peut contenir deux à trois cents pouces cubes; BB, une bassine dans laquelle la bouteille est entourée de sable, et qu'on peut chauffer dans un fourneau disposé à cet effet; C, le tube de sûreté; D, le tube de dégagement, qui, de même que le précédent, est adapté hermétiquement avec du lut à l'huile de lin dans un bouchon de bois percé de trous; E, un petit récipient tubulé, pour recevoir le liquide aqueux qui distille; F, un tube recourbé qui traverse un bouchon de liége dans la tubulure du récipient, et conduit le gaz dans le flacon H, rempli d'eau à moitié; I, un support pour porter le récipient; G indique l'extrémité la plus courte du tube F, laquelle vient plonger dans le récipient. Après que le tube est fixé dans le bouchon de liége, on l'entoure, au-dessous du bouchon, d'un fil de platine, que l'on tourne de manière qu'il descende dans le vase comme un prolongement du tube. Le but de cette disposition est de fournir occasion au liquide qui commence à se condenser dans le tube vers la fin de l'opération, de couler dans le récipient. Dans le cas contraire, il est toujours poussé en avant par le gaz, et finit par arriver dans le flacon, où il altère la pureté de l'acide; car il est ordinairement coloré.

Autrefois, on était dans l'usage d'étendre l'acide sulfurique d'eau, de manière que l'acide chlorhydrique passât à l'état liquide dans le récipient. Ce procédé exigeait communément qu'on le distillât une seconde fois, afin de l'obtenir pur. Mais, en suivant celui que j'ai décrit ci-dessus, l'acide se dégage sous forme de gaz, et le tube qui part du récipient ne porte que du gaz dans l'eau du flacon destiné à recevoir l'acide. Cette eau s'échauffe, et, si on n'avait pas soin de rafraîchir le flacon, elle prendrait une température telle, que l'absorption du gaz en deviendrait fort difficile. C'est pourquoi on plonge le flacon dans un autre vase plein d'eau froide, qu'on renouvelle souvent, ou à laquelle on mêle, soit de la glace, soit de la neige, si les circonstances le permettent. Le gaz qui passe d'abord traverse l'eau, quand le tube plonge au

fond du flacon, ce qui, toutefois, n'est pas nécessaire ; les bulles répandent une faible fumée, lorsqu'elles crèvent à la surface. Cet effet est dû à l'air atmosphérique du vaisseau, qui se mêle avec le gaz acide chlorhydrique déjà condensé en vapeur. La quantité d'air diminue bientôt ; les bulles ascendantes deviennent de plus en plus petites, et elles finissent par disparaître entièrement. Ensuite le gaz, qui forme un courant rapide, est absorbé avec un bruit occasionné par le claquement du liquide au moment où le gaz disparaît, et l'on voit en même temps un liquide pesant couler sans cesse en stries épaisses de l'orifice du tube au fond du flacon. Cette circonstance permet de ne pas enfoncer profondément le tube dans l'eau, mais de lui en faire seulement toucher la surface ; car c'est toujours par le fond que le liquide commence à se saturer, et ce n'est que vers la fin qu'il se sature aussi à la surface. Moins le tube plonge dans l'eau, plus il est facile de tenir fermées les jointures de l'appareil, par des raisons qu'on n'a pas de peine à concevoir. Lorsque le gaz commence à ne plus être absorbé, on enlève le flacon, et on le remplace par un autre rempli d'eau fraîche.

Le sel marin et l'acide sulfurique qu'on emploie sont rarement assez exempts d'humidité pour qu'il ne s'y trouve pas un peu d'eau, qui n'est point nécessaire pour la production du gaz acide chlorhydrique. Cette eau passe vers la fin de l'opération, et les vaisseaux se remplissent alors de vapeurs aqueuses, que le moindre refroidissement condense ; d'où résulte un vide, que l'air extérieur tend à remplir, de sorte que, pressant sur l'acide dans le flacon, il le chasserait dans le récipient ; pour obvier à cet inconvénient, le tube de sûreté est disposé de manière à permettre que l'air y entre facilement, tout en empêchant que le gaz acide chlorhydrique ne puisse s'échapper.

Une partie de sel marin donne assez de gaz pour saturer une partie d'eau, dont le poids se trouve porté à 1,42.

Le liquide parfaitement saturé bout à toute température qui s'élève au-dessus de celle à laquelle la saturation s'est opérée ; mais, d'après les expériences de *Dalton*, un acide dont la densité est de 1,19, n'entre en ébullition qu'à +60 degrés, dans un appareil distillatoire, et la quantité de gaz qu'il renferme diminue continuellement, tandis que le point d'ébullition s'élève peu à peu jusqu'à +110 degrés, terme auquel le liquide passe à la distilla-

tion sans éprouver aucun changement, ni sans donner davantage de gaz acide. Sa densité est alors de 1,094. Quand on fait bouillir de l'acide chlorhydrique liquide d'une faible densité, la plus grande partie de l'eau s'évapore, jusqu'à ce que l'acide ait acquis assez de concentration pour que sa densité soit de 1,094; car alors il passe lui-même dans le récipient, sans subir de changement.

La table suivante, dressée par *Edm. Davy*, indique les différences qu'il présente dans sa concentration, d'après celles de sa densité.

DENSITÉ.	QUANTITÉ d'acide pour cent.	DENSITÉ.	QUANTITÉ d'acide pour cent.	DENSITÉ.	QUANTITÉ d'acide pour cent.
1,21	42,43	1,14	28,28	1,07	14,14
1,20	40,80	1,13	26,26	1,06	12,12
1,19	38,38	1,12	24,24	1,05	10,10
1,18	36,36	1,11	22,22	1,04	8,08
1,17	34,34	1,10	20,20	1,03	6,00
1,16	32,32	1,09	18,18	1,02	4,04
1,15	30,30	1,08	16,16	1,01	2,02

Le gaz acide chlorhydrique n'est pas absorbé par l'acide sulfurique concentré; l'acide sulfurique anhydre, au contraire, l'absorbe, et forme avec lui un liquide incolore, qui répand des fumées à l'air, et exhale le gaz à mesure qu'il attire l'humidité de l'air.

L'acide chlorhydrique concentré agit sur les matières organiques absolument de la même manière que l'acide sulfurique. Il les noircit, et détruit leur composition; mais il exerce moins d'action sur les matières animales que sur les substances végétales. Étendu d'eau, il est inerte; mais si l'on en verse une goutte sur du coton ou du lin, et qu'on le laisse se concentrer par l'évaporation, l'endroit humecté se trouve corrodé et friable. L'acide liquide a quelquefois une couleur jaune. La cause la plus ordinaire de cette coloration est un peu de matière organique décomposée, par exemple, de lut, de liège, ou de quelque autre matière, qui est entrée dans la composition de l'appareil. Quant à l'acide qu'on trouve dans le commerce et qu'on obtient maintenant en quantité énorme comme produit secondaire de la fabrication de la soude, c'est principalement à du

fer que tient la couleur qu'on lui connaît. Quelquefois aussi l'acide, après être demeuré en repos pendant quelques jours, dépose une poudre rouge, qui est du sélénium, provenant de l'acide sulfurique qui était sélénifère. Dans aucun de ces cas, l'acide ne peut être employé à titre de réactif, quoiqu'il puisse très-bien servir au besoin des arts. En général, l'acide chlorhydrique ne doit être employé en chimie que lorsqu'on s'est assuré de sa pureté. A cet effet, on le soumet aux expériences suivantes : 1° On verse quelques gouttes d'acide dans un verre de montre, et on les évapore au bain-marie. S'il est pur, il se volatilise sans laisser de résidu. 2° On étend une petite portion d'acide d'une quantité égale d'eau, on y fait arriver un courant de gaz sulfure hydrique jusqu'à ce que la liqueur soit saturée, et l'on bouche le flacon. L'acide pur prend alors une légère teinte blanche et opaline, due au soufre qui s'est séparé sous l'influence de l'air. Si, au contraire, l'acide renferme de l'étain, du sélénium ou de l'arsenic, il se forme un précipité jaune. 3° On verse quelques gouttes de chlorure barytique dans l'acide étendu : s'il est troublé, il contient de l'acide sulfurique. 4° On mêle une petite portion d'acide avec quelques gouttes d'une solution de chlorure stannique, ou avec quelques cristaux de ce sel. Si la liqueur est troublée après quelque temps et colorée en jaune ou en brun, c'est une preuve que l'acide contient de l'acide sulfureux. Le précipité jaune qui trouble la liqueur est du sulfure stannique. Si l'acide renferme de l'arsenic, le précipité est brunâtre, et l'acide contient aussi du sulfure d'arsenic. 5° On dissout du sulfate ferreux dans une petite portion d'acide, qui n'a pas besoin d'être étendu ; si la liqueur se colore en brun, il faut en conclure que l'acide soumis à l'essai contient de l'acide nitrique.

D'après les expériences de *Millon*, il est probable que l'hydrogène se combine avec une quantité de chlore double de celle contenue dans l'acide chlorhydrique. Il paraît qu'on obtient cette combinaison en saturant de chlore gazeux l'acide chlorhydrique concentré, refroidi à zéro ; les cristaux ordinaires ne prennent alors pas naissance. A quelques degrés au-dessus de zéro, le chlore se dégage, avec effervescence, à l'état de gaz. *Millon* prépare cette combinaison en mêlant, à zéro ou au-dessous, de l'acide chlorhydrique concentré et du suroxyde puce de plomb. Il se forme du chlorure plombique ; mais il ne se dégage du chlore que quand la température du liquide s'élève.

J'ai dit que l'acide chlorhydrique était un des réactifs les plus employés en chimie. Ses usages dans les arts et les manufactures sont aussi très-étendus; de sorte que la connaissance exacte de sa nature est plus nécessaire au chimiste praticien que celle d'aucun autre acide.

*Eau régale.* Lorsqu'on mêle de l'acide chlorhydrique avec de l'acide nitrique, et qu'on chauffe le mélange, l'aspect du liquide change sur-le-champ : d'incolore qu'il était, il devient jaune, et, si les deux acides étaient concentrés, il prend une odeur de chlore et d'acide nitreux. Ce mélange a reçu le nom technique d'*eau régale*, parce que c'est le meilleur dissolvant de l'or, appelé *roi des métaux* par les anciens chimistes. Le procédé qui convient le mieux pour l'obtenir, consiste à mêler ensemble deux parties d'acide chlorhydrique et une d'eau-forte. Mais on la prépare aussi en dissolvant du nitre dans l'acide chlorhydrique, ou du sel marin dans de l'acide nitrique. La propriété qu'a ce mélange de dissoudre les métaux, mieux que ne ferait chacun des deux acides pris isolément, tient à ce que, dans la liqueur, il se forme du chlore aux dépens de l'acide nitrique, qui est réduit, par l'hydrogène de l'acide chlorhydrique, à l'état d'acide nitreux; et ce dernier contribue avec le chlore à produire la coloration en jaune, l'un et l'autre étant d'une couleur jaune. Cependant, la décomposition s'arrête lorsque la liqueur est saturée de chlore, et celle-ci ne dégage point de gaz chlore, à moins qu'on ne la chauffe; car alors la décomposition continue jusqu'à ce que l'un des deux acides soit entièrement décomposé. Si l'on plonge un métal dans de l'eau régale, il s'empare du chlore, se dissout dans le liquide, et l'opération dure jusqu'à ce que tout le métal soit converti en chlorure métallique, ou l'un des acides décomposé. Si l'opération continue, c'est donc parce que la liqueur ne peut jamais se saturer de chlore libre, celui-ci étant absorbé à mesure par le métal. Cette dissolution marche plus rapidement à chaud qu'à froid; mais si l'on emploie de l'eau régale trop concentrée, on s'expose à perdre beaucoup de chlore en faisant intervenir la chaleur. La dissolution d'un métal dans l'eau régale est accompagnée d'un dégagement de gaz oxyde nitrique, et l'on pourrait conjecturer d'après cela que l'hydrogène de l'acide chlorhydrique ramène l'acide nitrique à l'état d'oxyde nitrique; mais *Humphry Davy* a démontré, par des expériences, qu'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitreux

ne possède en aucune manière les propriétés de l'eau régale. En conséquence, le dégagement de l'oxyde nitrique tient à la décomposition spontanée de l'acide nitreux en acide nitrique et oxyde nitrique, dont j'ai parlé en faisant l'histoire de cet acide. L'eau régale est d'un usage général pour dissoudre l'or, le platine et les sulfures métalliques, comme aussi pour acidifier le soufre. On s'en sert également dans plusieurs autres cas semblables.

D'après les expériences récentes de *Baudrimont*, l'eau régale renferme une combinaison particulière d'acide nitrique et de chlorure nitrique, qui se trouve dissoute dans la liqueur, mais affecte par elle-même la forme de gaz. Lorsqu'on mêle 2 parties d'acide nitrique concentré avec 3 parties d'acide chlorhydrique de force ordinaire, et qu'on expose ce mélange, dans un flacon propre à dégager des gaz, à une température de  $+86^{\circ}$ , la nouvelle combinaison gazeiforme se dégage peu à peu. On la fait passer à travers un tube entouré d'eau à zéro, et ayant la forme d'un U. L'humidité et l'acide chlorhydrique se condensent dans ce tube, et le gaz est ensuite recueilli dans des flacons secs, comme cela se pratique avec le chlore gazeux. Le gaz ainsi obtenu est rouge. Il ne rougit pas le papier de tournesol sec, mais il le décolore peu à peu. Le papier de tournesol humide, au contraire, en est rougi sur-le-champ. A la température de zéro, 100 parties d'eau dissolvent 39,23 parties ou 21,1 fois leur propre volume de ce gaz. La solution qui a une couleur rougeâtre est l'eau régale à l'état de pureté.

Ce gaz peut être condensé par le froid; il se présente alors sous forme d'un liquide rouge foncé, dont la densité est de 1,3677, et qui bout à  $+7^{\circ},2$ . La densité du gaz est de 2,49.

D'après *Baudrimont*, ce gaz est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Nitrogène.....	12,6	2 10
Chlore.....	65,0	4 20
Oxygène.....	22,7	3 15

Il n'est pas facile de se prononcer sur la nature de cette combinaison, si toutefois elle existe. *Baudrimont* la regarde comme de l'acide nitrique dans lequel 2 équivalents de chlore se seraient substitués à 2 atomes d'oxygène. D'après notre manière d'envisager ces combinaisons, il nous paraît peu probable qu'un corps élémentaire aussi énergétique que le chlore ne partage le radical

avec l'oxygène de manière à porter le radical à un plus haut degré d'oxydation, et nous préférons regarder cette combinaison comme un *sesqui-aci-chloride nitrique*, composé d'après la formule  $2\text{NCl}^b + 3\ddot{\text{N}}$ . Elle ne différerait donc des aci-chlorides des autres radicaux que par le rapport de combinaison moins ordinaire de 2 : 3. On ne peut guère admettre qu'elle soit un bi-hypochlorite d'oxyde nitreux  $= \ddot{\text{N}} + 2\text{Cl}$ , car on ne peut citer aucune combinaison correspondante de l'oxyde nitreux en faveur d'une composition semblable.

## 2. Acide brômhydrique.

Nous ne possédons jusqu'à présent d'autres données sur l'*acide brômhydrique* (*brômide hydrique*) que celles qui résultent des expériences de *Balard*, qui l'a découvert. Il se présente à l'état de gaz, mais est probablement coercible comme le gaz acide chlorhydrique.

L'hydrogène et le brôme se combinent difficilement ensemble. La lumière solaire ne contribue point à leur union ; mais, à une température élevée, ils se combinent, quoique avec lenteur. Le brôme déplace l'iode, le soufre et le phosphore de leurs combinaisons avec l'hydrogène, et produit de l'acide brômhydrique. Il enlève l'hydrogène même à l'oxygène, quand on fait passer un mélange de brôme gazeux et d'eau gazeiforme à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. On obtient ainsi un mélange de brôme gazeux, de gaz acide brômhydrique, de gaz oxygène et de gaz aqueux. Si l'on mêle la liqueur avec du mercure, le brôme est absorbé, et l'eau contient de l'acide chlorhydrique, qui la rend acide.

On ne peut se procurer du gaz acide brômhydrique pur, en distillant du brômure potassique ou sodique avec de l'acide sulfurique concentré ; car de cette manière on l'obtient mêlé avec beaucoup de brôme gazeux et avec du gaz acide sulfureux. Cela tient à ce que la majeure partie du métal alcalin s'oxyde non aux dépens de l'eau, mais aux dépens de l'acide sulfurique, de sorte que l'acide sulfurique est réduit à l'état d'acide sulfureux, et du brôme se trouve mis à nu. Mais on peut l'obtenir en décomposant ces brômures alcalins par l'acide phosphorique aqueux.

Le procédé qui réussit le mieux, consiste à mêler du brôme et



du phosphore, sous une petite quantité d'eau : il se produit du brômure phosphoreux ou phosphorique, qui se décompose au contact de l'eau, en dégageant du gaz acide brômhydrique, que l'on peut recueillir sur du mercure, ou faire absorber par de l'eau, tout comme pour l'acide chlorhydrique. *Millon* a proposé d'employer aussi du brômure potassique ou sodique en poudre grossière, parce que ces sels sont décomposés par l'acide phosphorique qui prend naissance, de sorte qu'il se dégage une quantité de gaz acide brômhydrique d'autant plus grande.

Ce gaz est incolore, et produit une fumée épaisse à l'air. Il a l'odeur de l'acide chlorhydrique. Sa densité est de 2,731. Quand on le fait passer à travers un tube incandescent, seul, ou mêlé avec du gaz oxygène, il ne s'altère point. Il réagit sur les métaux et sur leurs oxydes de la même manière absolument que le gaz acide chlorhydrique. Le chlore en précipite le brôme, et se convertit en acide chlorhydrique. Le gaz brômhydrique se dissout instantanément dans l'eau, qui, quand elle en est saturée, devient fumante.

L'acide brômhydrique liquide, ainsi préparé, a une densité plus grande que celle de l'acide chlorhydrique. Il est incolore et fortement acide, et se conserve à l'air sans altération; il dissout du brôme en plus grande quantité que ne fait l'eau seule, et devient d'un rouge foncé. L'expérience n'a point encore décidé si cette dissolution est une combinaison définie d'hydrogène avec une plus grande quantité de brôme, ou si ce n'est qu'une simple solution. Quand on la distille, le brôme se volatilise, et la majeure partie de l'acide brômhydrique reste dans la cornue. L'acide nitrique décompose l'acide brômhydrique; il en dégage un peu de brôme, et produit une eau régale qui dissout l'or et le platine.

La composition de l'acide brômhydrique est analogue à celle de l'acide chlorhydrique. Il est composé de volumes égaux de deux éléments, combinés ensemble sans condensation; de sorte que quand on décompose le gaz acide brômhydrique par du potassium, il se produit du brômure potassique et du gaz hydrogène, qui occupe la moitié du volume du gaz acide.

Sur 100 parties, il contient :

	Centièmes.	Atomes.
Hydrogène.....	1,27 .....	1
Brôme.....	98,73 .....	1

Son poids d'équivalent est = 990,787; et sa formule = HBr.

L'acide brômhydrique peut se combiner avec le *phosphure hydrique*. La combinaison se dépose en petits cristaux cubiques contre la paroi intérieure de la cloche, lorsqu'on mêle les deux gaz sur le mercure. On l'obtient, de la manière suivante, en cubes volumineux, qui sont tantôt transparents, tantôt opaques. On fait monter un peu de brômide silicique dans une cloche renversée sur le mercure et contenant du gaz phosphure hydrique. Tant qu'il n'y a pas d'eau, les deux corps n'agissent pas l'un sur l'autre; le gaz phosphure hydrique ne fait que perdre la propriété de s'enflammer spontanément, s'il l'avait précédemment. Mais lorsqu'on ajoute une goutte d'eau, il se forme de l'acide silicique et de l'acide brômhydrique, qui se développe insensiblement à l'état gazeux; cette circonstance fait que la combinaison s'opère plus lentement et que les cristaux peuvent mieux s'achever. Quand la première goutte d'eau est décomposée, on en fait arriver une seconde en contact avec les deux gaz, et, quand il n'y a plus de brômide silicique, on fait sortir le restant du gaz phosphure hydrique bulle à bulle de la cloche, en enfonçant celle-ci d'une manière convenable dans le mercure. Sans cette précaution, non-seulement le gaz contenu dans la cloche, mais encore la combinaison nouvellement produite, pourraient s'enflammer.

Ce genre de combinaison, que ne produit pas l'acide chlorhydrique, mais bien l'acide iodhydrique, a été découvert, pour celui-ci, par *Dulong*, et plus tard, pour l'acide brômhydrique, par *Sérullas*. Ces combinaisons ont quelque analogie avec les sels ammoniques, et leur composition est telle qu'en remplaçant chaque atome de phosphore par un atome de nitrogène, on obtient du brômure ou de l'iodure ammonique. Ici se présente encore cela de remarquable, que le brômure et l'iodure ammoniques, aussi bien que les combinaisons correspondantes du phosphure hydrique, cristallisent en cubes.

Tant que le brômhydrate de phosphure hydrique se trouve dans un gaz exempt de gaz oxygène, on peut le sublimer d'un endroit du vaisseau à l'autre. Chauffés à l'air, les cristaux prennent feu et se consomment. Ils attirent l'humidité et se décomposent avec dégagement de gaz phosphure hydrique dépourvu de la propriété de s'enflammer spontanément. On peut les conserver dans un vaisseau clos. Arrosés d'eau, ils se décomposent si rapi-

dement, que le gaz se dégage avec effervescence et qu'il reste de l'acide brômhydrique liquide. Cette combinaison est formée de 1 équivalent de phosphure hydrique et de 1 atome d'acide brômhydrique,  $= \text{PH}^3 + \text{BrH}$ , ou, sur 100 parties, de 30,25 de phosphure hydrique, et 69,75 d'acide brômhydrique. Si sa composition est analogue à celle du brômure ammonique, sa formule est  $= \text{PH}^3 + \text{Br}$ .

### 3. *Acide iodhydrique.*

L'*acide iodhydrique (iodide hydrique)* ne se trouve point à l'état de liberté dans la nature. On ne peut pas non plus se le procurer avec avantage en traitant un iodure métallique, tel que celui du sodium, par l'acide sulfurique aqueux; car l'acide iodhydrique est décomposé par l'acide sulfurique, avec formation d'eau et d'acide sulfureux, et séparation d'iode pur.

Il y a plusieurs manières de préparer l'acide iodhydrique, suivant qu'on veut l'avoir sous forme gazeuse, ou combiné avec de l'eau et sous forme liquide. Voici comment on obtient l'acide gazeux. On prend un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, ou un matras de verre étroit; on y introduit neuf parties d'iode, avec une partie de phosphore, et on recouvre le mélange d'une couche de verre en poudre; ensuite on le fait chauffer jusqu'à ce que la combinaison se soit opérée, et quand le vase est refroidi, on humecte la poudre de verre avec de l'eau; puis, au moyen d'un tube de verre en caoutchouc, on adapte à l'ouverture du vase un tube de verre propre à recueillir le gaz. On ne peut, dans ce cas, employer un bouchon de liège, sans éprouver une perte de gaz, car le liège absorbe beaucoup d'acide iodhydrique, et se transforme ainsi en une masse noire, molle et terreuse. Dès que l'iode de phosphore est touché par l'eau, il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide iodhydrique; ce dernier s'échappe sous forme de gaz, parce qu'il n'y a point assez d'eau pour le condenser. Si, au lieu de verre en poudre, on emploie, d'après le conseil de *Millon*, de l'iodure sodique, l'iode contenu dans ce sel fournit aussi de l'acide iodhydrique, tandis qu'il se forme du phosphate sodique. On ne peut pas recueillir ce gaz sur le mercure, parce que ce métal en absorbe rapidement l'iode, et met l'hydrogène en liberté. On peut encore moins le recueillir sur l'eau, qui le condenserait peu à peu. Il faut donc l'introduire dans un flacon, au

moyen d'un long tube qui plonge jusqu'au fond ; et quand il en est tellement rempli qu'il commence à s'écouler au dehors, on le remplace par un autre, ainsi que je l'ai dit à l'occasion du chlore. Le gaz se dégage d'abord, sans qu'on ait besoin de recourir à la chaleur ; mais, sur la fin, on est obligé d'en favoriser le dégagement par une légère élévation de température.

*F. d'Arcet* recommande, comme étant la méthode la plus facile pour préparer l'acide iodhydrique gazeux, de prendre de l'acide hypophosphoreux assez concentré pour qu'il dégage du gaz phosphore hydrique quand on le fait chauffer, de le mêler, avec un poids d'iode égal au sien, dans un appareil propre au dégagement du gaz, et de chauffer doucement le mélange. Le dégagement du gaz a lieu d'une manière régulière et rapide. On peut recueillir ce gaz sur du mercure, parce que le vaisseau s'en remplit trop vite pour qu'il ait le temps d'agir sur le métal. L'acide phosphorique qui reste est blanc, et paraît contenir une combinaison de phosphore d'hydrogène et d'acide iodhydrique, dont la description sera donnée plus loin.

Le gaz acide iodhydrique ressemble au gaz acide chlorhydrique par ses propriétés. Il est incolore, fume à l'air, exhale une odeur acide et suffocante, et est absorbé en grande quantité par l'eau. Son poids spécifique est de 4,443, d'après la pesée de *Gay-Lussac*, et il résulte de volumes égaux d'iode gazeux et de gaz hydrogène, qui ne sont point condensés au moment de leur combinaison. D'après cela, son poids spécifique, déterminé par le calcul, est de 4,3849. Lorsqu'on le fait chauffer seul, une partie se résout, à la chaleur rouge, en gaz hydrogène et iode gazeux ; mais, s'il est mêlé avec du gaz oxygène, il se convertit tout entier en eau et en iode. Tous les corps oxydés qui ne retiennent pas l'oxygène avec beaucoup de force, par exemple, les acides nitrique, sulfurique, chlorique, iodique, les sels ferriques, etc., oxydent l'hydrogène et mettent l'iode à nu. Lorsqu'on le mêle avec du gaz chlore, il se forme de l'acide chlorhydrique, et il se sépare de l'iode. Les métaux s'emparent de son iode, et laissent du gaz hydrogène, formant la moitié de son volume. Les oxydes métalliques produisent de l'eau et des iodures métalliques. On ignore si ce gaz peut être liquéfié par la pression.

On obtient de l'acide iodhydrique liquide, soit en saturant de l'eau avec le gaz préparé suivant le procédé qui vient d'être décrit,

soit en délayant de l'iode dans de l'eau, et faisant ensuite traverser le liquide par un courant de gaz sulfide hydrique, tandis qu'on a soin de le remuer continuellement. Dans ce dernier cas, l'iode se combine avec l'hydrogène, et le soufre se précipite. On continue l'opération jusqu'à ce que la liqueur contienne un excès de gaz sulfide hydrique; après quoi on la fait chauffer, pour chasser cet excès, on la filtre, et on la conserve dans un vaisseau bien bouché. Il faut remuer sans cesse la masse durant le cours de cette opération, parce qu'autrement le soufre précipité s'agglomère à l'iode non encore acidifié, et finit par l'envelopper tellement, qu'il ne peut plus entrer en contact avec le sulfide hydrique; c'est ce qui a conduit à l'idée fautive de considérer ce précipité de soufre comme une combinaison de soufre, d'iode et d'hydrogène. On peut aussi décomposer de l'iodure plombique délayé dans de l'eau par le sulfide hydrique, et décanter l'acide, dès que la liqueur s'est éclaircie. On fait ensuite rapidement bouillir la solution, pour chasser l'excès de sulfide hydrique.

L'acide iodhydrique est absorbé par l'eau avec autant de rapidité que l'acide chlorhydrique, mais en une bien plus grande quantité. La liqueur saturée est incolore et fumante; elle ressemble, pour la saveur et l'odeur, à l'acide chlorhydrique fumant. Lorsqu'on la chauffe, il s'en dégage du gaz, suivant *Gay-Lussac*, jusqu'à ce que son poids spécifique soit réduit à 1,70. Son degré d'ébullition tombe alors entre  $+ 125$  et  $+ 128$  degrés. Quand on laisse l'acide iodhydrique liquide en contact avec l'air, il se colore peu à peu en jaune, en brun, et enfin en brun très-foncé. Ce changement tient à ce que l'hydrogène s'oxyde peu à peu aux dépens de l'air, jusqu'à ce qu'enfin il n'en reste plus que la moitié, combinée avec tout l'iode, combinaison qui se forme également lorsqu'on dissout de l'iode jusqu'à saturation dans l'acide iodhydrique liquide.

L'acide iodhydrique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Hydrogène.....	0,784	I
Iode.....	99,216	I

Poids d'équivalent = 1591,98; formule, = HI. La combinaison brune est composée de 0,394 d'hydrogène et 99,606 d'iode; son poids d'équivalent est 3171,48 = HI<sup>2</sup>.

*Iodhydrate de phosphore hydrique.* On peut obtenir cette com-

binaison en mêlant les deux gaz sur le mercure. Cependant la manière la plus avantageuse de la préparer est la suivante, indiquée par *Sérullas* : Dans une cornue de verre tubulée, on met 60 parties d'iode et 15 parties de phosphore granulé fin, et on mêle intimement ces corps avec du verre grossièrement pulvérisé; ensuite on ajoute 8 à 9 parties d'eau. Après avoir fermé la tubulure, on adapte le col de la cornue, avec un bouchon de liège, à un tube de verre large, dont l'autre extrémité, fermée au moyen d'un bouchon de liège, livre passage à un tube recourbé de haut en bas qui vient s'engager dans de l'eau. Lorsqu'on chauffe doucement le mélange, dans la cornue, il se produit de l'acide iodhydrique et de l'acide hypophosphoreux. Celui-ci se décompose en acide phosphorique et en phosphure hydrique, lequel se combine avec l'acide iodhydrique pour former un corps solide qui se sublime et se dépose aux parties supérieures de la cornue. Au moyen d'une légère caléfaction, on chasse la combinaison non-seulement de la panse, mais encore du col de la cornue, jusque dans le tube de verre, où elle se condense sous la forme d'une croûte dure, dont la quantité est de 12 à 15 parties en poids. L'acide iodhydrique en excès passe par le tube recourbé dans l'eau, où il se dissout.

La production de cet excès d'acide paraît démontrer qu'il y aurait de l'avantage à augmenter la quantité du phosphore, dans le dosage, pour la préparation de la combinaison qui fait l'objet du présent article.

La masse saline obtenue est légèrement jaunâtre et doit être sublimée une seconde fois pour devenir pure et incolore. Le mieux, dans cette préparation, est d'ajouter encore une légère trace d'eau, parce qu'on obtient alors des cristaux plus volumineux et plus réguliers. L'eau décompose bien une petite quantité de la masse, avec production d'acide iodhydrique concentré; mais plus volatil que l'acide, le sel se sublime en laissant l'acide, qui ne se dégage que lorsque la température est de 128 degrés; quant au sel, il se sublime déjà à une température beaucoup moins élevée. Il cristallise en cubes, comme la combinaison correspondante du brome.

Mêlée, à l'état de vapeur, avec l'air ou avec le gaz oxygène, cette combinaison est susceptible de s'enflammer et de brûler; seule, elle est au contraire indécomposable, lors même qu'on la

fait passer à travers un tube de verre ou de porcelaine incandescent. L'eau et toutes les liqueurs aqueuses la décomposent en acide iodhydrique qui reste, et en gaz phosphure hydrique, dépourvu de la propriété de s'enflammer spontanément, qui se dégage. Lorsqu'on l'introduit dans du gaz ammoniac recueilli sur le mercure, elle se convertit en iodure ammoniac et en gaz phosphure hydrique dont le volume est égal à celui du gaz ammoniac; mais ce gaz phosphure hydrique est spontanément inflammable. Le gaz obtenu par la décomposition au moyen de l'ammoniaque caustique liquide, jouit de la même propriété. Le gaz oxygène, l'air atmosphérique, les gaz acide carbonique et chlorhydrique, ainsi que le gaz sulfide hydrique sont sans action sur elle à la température ordinaire de l'air. Les acides concentrés et liquides la décomposent. Dans l'acide sulfurique elle développe un mélange de gaz acide sulfureux et de gaz sulfide hydrique, tandis qu'il se précipite du soufre, du phosphore et de l'iode. Versé goutte à goutte sur la combinaison, l'acide nitrique, chlorique, bromique ou iodique, la décompose avec déflagration. L'acide iodhydrique concentré ne l'attaque pas. Le chlorate, le bromate et l'iodate potassiques l'enflamment à la température ordinaire. Le salpêtre doit être chauffé préalablement pour produire cet effet; l'oxychlorate potassique se comporte comme le salpêtre. Les sels métalliques agissent de deux manières, suivant qu'ils sont en quantité insuffisante ou en excès. Dans le premier cas, l'acide iodhydrique exerce d'abord son action, et il se dégage ensuite du phosphure hydrique. Dans le second cas, le phosphure hydrique réagit également sur le sel métallique. Lorsqu'on saupoudre le sel avec du nitrate argentique pulvérisé, il se produit de l'iodure et du phosphate argentiques, par une violente décomposition de l'acide nitrique. Lorsqu'on ne le saupoudre qu'avec de l'oxyde argentique, il se forme de l'iodure argentique et il se dégage du gaz phosphure hydrique qui s'enflamme. Lorsqu'on mêle le sel avec du bromure mercurique, il s'opère une double décomposition; on obtient de l'iodure mercurique et de l'hydrobromate de phosphure hydrique, mêlés toutefois d'iodhydrate non décomposé; en même temps, il se sépare une petite quantité d'acide bromhydrique et de gaz phosphure hydrique. Avec les composés du cyanogène on obtient un iodure, de l'acide cyanhydrique et du gaz phosphure hydrique.

Le sel est également décomposé par l'alcool anhydre; du gaz

phosphure hydrique se dégage, et il se forme de l'iodure éthylique, que l'eau précipite de la liqueur.

Cette combinaison contient un équivalent d'acide iodhydrique et un équivalent de phosphure hydrique,  $\text{PH}^3 + \text{I}^{\text{H}}$  au  $\text{PH}^4 + \text{I}$ . Sur 100 parties, elle est composée de 78,744 d'acide iodhydrique et 21,256 de phosphure hydrique.

#### 4. *Acide fluorhydrique.*

L'*acide fluorhydrique* (*fluoride hydrique*, *acide fluorique*) est toujours un produit de l'art. On le retire du spath-fluor, minéral qui contient du fluor combiné avec du calcium. Quoique *Schwankhardt*, de Nuremberg, sût déjà, en 1670, qu'on peut graver sur le verre avec du spath-fluor et de l'acide sulfurique, la cause de ce phénomène demeura, un siècle encore, cachée aux chimistes.

*Scheele* a fait voir, en 1771, que la propriété d'attaquer le verre provenait d'un acide particulier que l'acide sulfurique dégageait du spath-fluor. Mais l'acide qu'il a décrit sous le nom d'acide fluorique n'était point pur; il contenait beaucoup d'acide silicique. De là vinrent un grand nombre de discussions sur sa véritable nature, jusqu'à ce que *Wenzel* démontra, en 1783, qu'on obtient de l'acide fluorique exempt de silice et fumant, en le préparant dans un appareil métallique convenable. *Gay-Lussac* et *Thenard* ont donné, en 1810, des préceptes plus précis relativement à la préparation de l'acide pur, dont ils ont décrit aussi les propriétés, jusqu'à alors presque inconnues.

Pour obtenir l'acide fluorhydrique concentré et anhydre, on réduit du spath-fluor choisi, pur et sans silice, en poudre très-fine; puis on le mêle avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré, dans une cornue de plomb ou mieux de platine, dont le long col aboutit dans un petit récipient du même métal. L'acide ne se dégage pas de suite, mais le mélange devient visqueux et demi-transparent; et si toutefois il se dégage un gaz, c'est du fluoride silicique, produit par la présence de l'acide silicique, qui occasionne toujours et de suite un boursoufflement dans la masse, et le dégagement d'un gaz répandant des fumées. On entoure le récipient de neige ou de glace pilée, et on chauffe doucement la cornue. Bientôt on entend que la masse entre en ébullition, et l'acide distille. Quoiqu'il en passe toujours un peu à travers les



joints du récipient, il ne faut point employer de lut, qui rendrait l'acide impur. Lorsque tout l'acide est passé, on enlève le récipient, et l'on verse le produit dans un flacon de platine ou d'or, garni d'un bouchon qui ferme bien, en évitant soigneusement de respirer les vapeurs. A défaut de ces vases dispendieux, on peut se servir d'une bouteille en plomb, pourvu qu'elle ne contienne pas de soudure d'étain, que l'acide dissoudrait rapidement.

Si le spath-fluor est pur et exempt de substances étrangères, l'acide qu'il donne est sans couleur et limpide comme de l'eau. Mais très-souvent le spath-fluor contient des grains de sulfure de plomb, qui décompose l'eau de l'acide sulfurique, et produit du gaz sulfide hydrique et de l'acide sulfureux : l'acide est alors laiteux et trouble, à cause du soufre qu'il tient en suspension ; mais qui ne tarde cependant pas à se précipiter.

Dans cette opération, l'eau, qui est combinée avec l'acide sulfurique, se décompose ; le calcium s'unit avec son oxygène, et produit de la chaux, qui forme avec l'acide sulfurique du gypse (sulfate calcique), tandis que l'hydrogène s'unit au fluor, et donne naissance à l'acide fluorhydrique.

Cet acide est très-volatil et répand des fumées épaisses à l'air. Son point d'ébullition, qu'on ne connaît point d'une manière précise, ne dépasse pas de beaucoup  $+ 15$  degrés, ce qui ne permet pas de le conserver à ce degré de concentration. Il ne se solidifie point à un froid de  $- 20$  degrés. Une de ses propriétés les plus remarquables est d'attaquer le verre. Lorsqu'on place le vase métallique contenant l'acide concentré sous une cloche de verre, on trouve celle-ci au bout de quelque temps tellement corrodée qu'elle a perdu sa transparence. Si l'on fait tomber une goutte d'acide sur du verre, il s'échauffe, entre de suite en ébullition, se volatilise sous la forme d'une fumée épaisse, et laisse l'endroit avec lequel il était en contact corrodé et couvert d'une poudre blanche, qui est composée des éléments de l'acide et du verre. Tous ces effets dépendent de son affinité puissante pour l'acide silicique, avec le radical duquel il donne lieu à une combinaison gazeuse particulière, que je décrirai plus tard. Tel est le motif qui ne permet pas d'employer des vaisseaux de verre pour préparer ou conserver l'acide fluorhydrique ; car ils sont rapidement attaqués par lui, et l'acide hydrofluorique se charge d'une grande quantité de fluoride silicique. La même raison a empêché *Scheele*

de le connaître à l'état de pureté, parce qu'il s'était toujours servi de vases en verre pour le préparer.

L'acide fluorhydrique se combine avec l'eau d'une manière aussi impétueuse que l'acide sulfurique. Quand on le laisse tomber goutte à goutte dans l'eau, chaque goutte produit un sifflement analogue à celui qu'occasionnerait l'immersion d'un fer rouge.

Cet acide, mêlé avec de l'eau, est employé avec avantage dans plusieurs opérations de chimie, et se conserve plus facilement, de sorte qu'on aime mieux le préparer sous cette forme. A cet effet, on choisit du spath-fluor pur que l'on débarrasse avec soin de tous les minéraux étrangers qu'il peut contenir, et que l'on réduit ensuite en poudre fine dans un mortier d'acier. Une petite portion de cette poudre est mêlée, dans un creuset de platine, avec un peu d'acide sulfurique concentré; pour opérer le mélange, on se sert d'une spatule de platine. Si le spath-fluor, traité de cette manière, au lieu de dégager sur-le-champ et avec effervescence, un gaz, se transforme en une masse translucide, c'est une preuve qu'il est pur. Dans le cas contraire, le gaz qui se dégage est du fluorure silicique, formé aux dépens de minéraux silicifères qui se trouvent dans le spath-fluor.

L'acide aqueux est préparé dans un appareil distillatoire en platine, pl. II, fig. 9. La bouteille qui remplace la cornue a une capacité de 3 à 4 onces d'eau. Elle est munie d'un col assez large pour que le doigt du milieu puisse y être introduit facilement; la longueur de ce col est telle que toutes les parties de l'intérieur puissent être atteintes du doigt, disposition qui, seule, permet de bien le nettoyer. L'orifice se rétrécit un peu à l'intérieur, de manière à former un cône dont le sommet a un angle de 8 degrés. Le bout le plus large du tube de platine recourbé B est usé, et s'adapte hermétiquement à l'orifice du col de la cornue. L'extrémité plus étroite du tube de platine B entre à frottement dans l'allonge de platine C qui se compose d'une boule munie d'un col très-court. L'allonge s'adapte par l'extrémité B au tube de platine, tandis que l'autre extrémité, légèrement recourbée, est coupée obliquement, de sorte que l'orifice se trouve sur un plan vertical, comme on le voit dans la figure. On introduit la poudre de spath-fluor dans le vase A, et on y ajoute  $2\frac{1}{2}$  à 3 fois son poids d'acide sulfurique concentré. Après avoir bien mêlé le tout, à l'aide d'une spatule de platine, on place l'extrémité plus large du tube dans

l'orifice de la cornue. L'acide fluorhydrique est recueilli dans de l'eau, contenue dans un creuset de platine D, qui est posé sur un support à l'aide duquel on peut, à volonté, l'élever ou l'abaisser. Le creuset est entouré d'eau froide que l'on mêle avec de la glace ou de la neige, ou que l'on renouvelle sans cesse en faisant arriver de l'eau froide au fond du vase, tandis qu'il s'en écoule une autre portion par le haut. L'orifice de l'allonge plonge assez dans le liquide, pour être fermée par l'eau; mais elle ne doit pas descendre davantage. En effet, il arrive dans cette opération que l'acide fluorhydrique ne se dégage pas toujours aussi rapidement qu'il est absorbé par l'eau; alors le liquide du récipient monte dans le vase distillatoire, d'où il résulte une petite explosion par laquelle du gypse et de l'acide sont lancés dans le creuset. Pour obvier à cet accident, le tube porte la boule C, qui reçoit assez du liquide absorbé, pour dégager l'orifice et permettre à l'air de pénétrer dans l'appareil. Dès que l'opération recommence, la pression exercée par l'air fait sortir le liquide contenu dans la boule. On chauffe le vase distillatoire avec une petite lampe à l'huile, que l'on fait agir de telle manière, que la température n'atteigne pas le point d'ébullition de l'acide sulfurique. Pour que la chaleur reste uniforme, on peut placer le vase distillatoire dans un vase de fer, faisant l'office d'un bain de sable. Le liquide contenu dans le creuset augmente beaucoup de volume; on doit donc de temps à autre abaisser le creuset, afin que le tube n'y plonge jamais assez pour que la boule pût, en cas d'absorption, se remplir de liquide, avant que le tube soit dégagé. Pour atteindre ce but, il est nécessaire que le diamètre de la boule ne soit pas trop petit par rapport à celui du creuset. Dès que l'acide condensé dans le creuset commence à répandre de faibles fumées, il est plus que saturé; on le remplace alors par un autre creuset plein d'eau, et on le couvre avec son couvercle.

Dans une ou deux heures au plus, l'opération est terminée. Aussitôt que l'appareil est froid, on enlève le tube B. Le résidu contenu dans le vase distillatoire est une bouillie formée de gypse (sulfate calcique) et d'acide sulfurique libre. C'est à dessein qu'on met un si grand excès d'acide, afin d'éviter que le gypse ne forme, en durcissant, une masse qui adhérerait si fortement au vase de platine qu'il serait difficile de l'enlever sans endommager ce dernier. On nettoie de suite l'intérieur du vase distillatoire; mais pour

que cela puisse se faire, il est nécessaire que ni la voûte ni le fond du vase ne forment, avec les côtés, des angles aigus; ils doivent, au contraire, être arrondis, comme le montre la figure. Après avoir été nettoyé, ce vase sert à conserver l'acide. Dès qu'on y a versé l'acide, on replace le tube B dans l'orifice du flacon, et on ferme l'ouverture plus étroite du tube à l'aide d'un bouchon de liège. Quand le vase de platine commence à offrir des fissures, on le soude avec de l'or, mais avec de l'or parfaitement pur; de l'or allié avec un autre métal ou de l'argent ne pourrait être employé à cet usage, parce qu'il serait dissous par l'acide.

Pour découvrir la présence du fluoride silicique dans l'acide fluorhydrique, on mêle une petite portion de cet acide avec un sel potassique exempt de silicium, par exemple, avec de l'acétate potassique, et l'on dessèche le mélange à une douce chaleur. Si le résidu est entièrement soluble dans l'eau, c'est une preuve que l'acide ne contient point de silice; dans le cas contraire, il reste du fluo-siliciure potassique insoluble.

Pour certains usages, la présence d'une petite portion de silicium n'offre aucun inconvénient; par exemple, lorsqu'on emploie l'acide fluorhydrique, comme cela arrive souvent, pour faire l'analyse d'un silicate naturel. On n'a pas besoin alors de débarrasser l'acide du fluoride silicique, mais on s'assure s'il ne contient pas d'autres corps, tels que de la chaux, de la potasse, etc. A cet effet, on évapore quelques gouttes de l'acide dans une cuiller, où il ne doit laisser aucun résidu.

Lorsqu'il s'agit d'employer l'acide fluorhydrique dans des cas où la présence du silicium serait nuisible, on peut l'en débarrasser par une opération qui consiste à y verser goutte à goutte une solution de fluorure potassique, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité gélatineux. On peut aussi ajouter du fluorure potassique acide, sous forme solide, jusqu'à ce qu'il cesse de se dissoudre et de se convertir, par l'agitation, en une matière d'apparence gélatineuse, semblable à la précédente. Le précipité est composé de fluorure potassique et de fluoride silicique (fluorure silicique et potassique). Dès qu'il est déposé, on décante le liquide, et on le distille dans le petit appareil distillatoire en platine.

L'acide fluorhydrique se comporte envers les métaux, en général, à la manière des oxacides, et dégage du gaz hydrogène avec ceux qui décomposent l'eau. Mais il a, d'ordinaire, une si forte tendance à

se combiner avec les métaux, que des métaux qui ne dégagent point d'hydrogène, sous l'influence des acides, sont peu à peu dissous par l'acide fluorhydrique, avec dégagement de gaz hydrogène. Dans ce cas sont le cuivre et surtout l'argent. Lorsqu'il est concentré, la réaction est très-violente. Si, par exemple, on jette du potassium sur de l'acide concentré, il se fait une explosion, avec dégagement de lumière. Mais cet acide dissout aussi divers corps combustibles qui ne sont point attaqués par d'autres acides, même par l'eau régale. Ainsi, il dissout, avec dégagement de gaz hydrogène, le silicium qui n'a point été rougi, le bore, le zirconium, le tantale; et quand on le mêle avec de l'acide nitrique, il dissout le silicium rougi au feu et le titane, en dégageant du gaz oxyde nitrique. Mais ce mélange n'exerce d'action sur aucun des métaux nobles, tels que l'or et le platine, dont l'eau régale est le dissolvant. Divers corps oxydés que ne dissolvent point les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique, sont dissous avec facilité par l'acide fluorhydrique: tels sont l'acide silicique, l'acide titanique, l'acide tantalique, l'acide molybdique et l'acide tungstique. En général, l'acide fluorhydrique a la propriété de se combiner avec des corps simples faiblement électro-négatifs; un équivalent de l'acide se combine alors avec un ou plusieurs atomes de fluorure formé par ces corps, et l'hydrogène se trouve remplacé par le corps simple plus électro-positif, de sorte qu'on obtient des fluorures doubles.

*Gay-Lussac* et *Thenard* recommandent de se préserver de l'action que l'acide fluorhydrique exerce sur la peau, action qui, même lorsqu'on emploie cet acide en petite quantité, est extrêmement violente, occasionne des douleurs insupportables, et entraîne des ulcères difficiles à guérir. Il suffit de toucher la peau avec la pointe d'une aiguille trempée dans l'acide pour s'attirer un sommeil agité, et parfois même un accès de fièvre. Quelques jeunes chimistes, qui les avaient aidés dans leurs expériences, et qui s'étaient imprudemment tenus les doigts exposés pendant quelques secondes aux vapeurs de l'acide, furent atteints de maux graves, qui ne guérirent qu'au bout de plusieurs semaines. L'effet ordinaire de l'acide est de causer d'abord une violente douleur dans la partie qu'il touche; puis celles qui l'entourent deviennent blanches et douloureuses, et il se forme dessus une ampoule, avec une pellicule épaisse et blanche, qui contient du pus. L'acide se

combine tellement avec la peau, qu'il ne peut même point être enlevé par le moyen de la potasse, quoique le lavage avec cet alcali apaise le mal; la douleur diminue aussi, lorsqu'on ouvre l'ampoule le plus tôt possible. Quand l'acide est étendu, ou qu'il contient du silicium, la présence de l'eau ou du silicium s'oppose à cet effet de sa part.

Néanmoins, il faut prendre garde, même en employant l'acide étendu, d'en mettre aux mains, et si cela arrive, il faudra laver de suite la place touchée par l'acide. En effet, par l'évaporation de l'eau, l'acide se concentre insensiblement, et s'il pénètre sous les ongles, on y ressent bientôt une forte douleur qui dure longtemps. Mais en tenant le doigt pendant quelque temps dans de l'ammoniaque étendue, on n'éprouve aucune atteinte.

Quoique nous ne puissions pas isoler le fluor, nous parvenons cependant à déterminer avec beaucoup d'exactitude la proportion dans laquelle il se combine avec d'autres corps. L'acide fluorhydrique contient, sur 100 parties :

Hydrogène. . . . .	5,07
Fluor. . . . .	94,93

Il est à présumer que ces nombres correspondent à des atomes égaux. Le poids de l'atome double HF est 286,281.

L'acide fluorhydrique sert dans les arts, où on l'emploie pour graver sur le verre. On couvre le verre d'une cire ou d'un vernis propre à cette opération, et l'on dessine sur cet enduit, de manière à pénétrer jusqu'au verre; on expose ensuite la pièce à l'acide, soit aqueux, soit gazeux. Dans le premier cas, on forme un rebord de cire tout autour du verre, sur lequel on verse de l'acide fluorhydrique étendu d'eau; dans l'autre, on mêle ensemble du spath-fluor en poudre et de l'acide sulfurique, dans un creuset de platine ou un vase de plomb, que l'on couvre ensuite avec le verre qu'on veut graver; après quoi on chauffe le verre assez doucement pour que la cire ne puisse pas se fondre. Quand on emploie de l'acide liquide et étendu, le dessin est poli, tandis que lorsqu'on s'est servi d'acide concentré ou gazeux, il est mat et plus apparent. Cette différence tient à ce qu'il se fixe, dans les traits, du fluorure silicique et potassique, produit par l'action de l'acide sur les éléments du verre, et qui, lorsqu'on opère avec de l'acide liquide, est enlevé par l'eau de ce dernier sans pouvoir se fixer. On profite de cette propriété qu'a l'acide fluorhydrique

pour découvrir la présence du fluor dans des corps qu'on veut analyser. On détermine la réaction en chauffant un morceau de verre assez pour que, lorsqu'on le frotte avec de la cire, il se couvre d'une couche légère de cette substance : après le refroidissement de la cire, on y dessine, avec la pointe d'une épingle de cuivre jaune, ou mieux avec une tige pointue de plomb ou d'étain. La substance qu'on veut examiner est réduite en poudre fine, et mêlée avec de l'acide sulfurique, dans un creuset de platine, que l'on couvre avec le verre gravé, et qu'on chauffe, en ayant soin que la cire ne fonde pas. Au bout d'une demi-heure, on retire le verre et on le chauffe doucement pour fondre la cire, qu'on essuie avec un linge. Si le corps mis à l'épreuve contient du fluor, le dessin s'aperçoit sur le verre ; si la quantité de fluor est peu considérable, la gravure ne paraît pas immédiatement, mais elle devient visible en passant l'haleine sur le verre (1). Cependant, si l'on avait dessiné sur la cire avec un corps dur, tel qu'une pointe d'acier, le dessin pourrait être rendu apparent par l'haleine, sans qu'il y eût eu action d'acide fluorhydrique. Souvent aussi il n'y a point de réaction, quand la substance qu'on examine contient de l'acide silicique ; on la place alors dans un tube de verre long de huit à dix pouces et ouvert aux deux bouts, soit près d'une des ouvertures, soit sur une petite lame de platine glissée dans le tube ; on incline cette extrémité du tube en bas, et l'on chauffe l'échantillon à la flamme du chalumeau, jusqu'à ce qu'il soit rouge, en donnant à la flamme une direction telle que les produits de la calcination soient poussés dans le tube. La chaleur expulse le fluoride silicique, qui se condense dans le tube, avec l'eau formée par la flamme, et dépose de l'acide silicique ; lequel, quand l'eau vient à s'évaporer ensuite par l'échauffement du tube, reste sous la forme de taches blanches de la grandeur des gouttes.

*Fluoride borique (acide fluoborique)*. On désigne sous ce nom une combinaison gazeiforme de fluor et de bore, découverte, en 1810, par *Gay-Lussac* et *Thenard*. On l'obtient en chauffant un mélange de deux parties de spath-fluor en poudre et d'une partie

(1) Ce phénomène tient à ce que la surface du verre condense des quantités inégales d'eau dans les endroits où elle est polie et dans ceux où elle l'est moins, probablement à cause du rayonnement inégal de la chaleur, qui fait que les parties mates s'échauffent moins vite que les autres. Il suffit, par exemple, d'écrire sur un carreau de vitre avec de l'agalmatolithe, minéral mou, et de bien essuyer ensuite ; l'écriture, qui n'était pas visible, le devient en passant l'haleine sur le verre.

d'acide borique vitrifié dans un vase en fer forgé, par exemple, dans un canon de fusil fermé à l'une de ses extrémités. Le canon de fusil est porté au rouge blanc dans un bon fourneau à vent. Le bout ouvert doit être refroidi; il est fermé avec un bouchon muni d'un tube de dégagement, par lequel le gaz est conduit dans la cuve à mercure. La production de ce gaz est fondée sur ce que 3 atomes de spath-fluor, formés de 6 atomes de fluor et de 3 atomes de calcium, décomposent 1 atome d'acide borique, réaction par laquelle le calcium s'unit à l'oxygène de l'acide borique et se transforme en chaux, tandis que le bore se combine avec le fluor et produit du gaz fluorure borique. Toutefois cette décomposition n'aurait pas lieu, si la chaux n'était à même de saturer l'acide borique et de former avec lui du borate calcique. 3 atomes de fluorure calcique exigent, par conséquent, 4 atomes d'acide borique exempt d'eau, pour donner naissance à 3 atomes de borate calcique et 1 atome de fluorure borique. Cependant on emploie ordinairement une plus grande proportion de fluorure calcique, parce que ce minéral coûte très-peu et qu'il n'y a aucun inconvénient à le mettre en excès. La proportion indiquée par le calcul serait de 14,7 parties de fluorure calcique sur 18,43 parties d'acide borique fondu.

Le fluorure borique est un gaz permanent, qui répand à l'air d'épaisses fumées, parce qu'il est décomposé et condensé par l'humidité atmosphérique. Cette fumée a une odeur forte et suffocante. La densité du gaz est de 2,3709 d'après *J. Davy*, et de 2,3124 d'après *Dumas*. Il rougit le papier de tournesol, n'attaque point le verre, charbonne, et détruit les matières organiques presque à un degré plus fort que l'acide sulfurique. Il n'est décomposé, ni par la chaleur rouge, ni par l'étincelle électrique. Les métaux ordinaires ne le décomposent pas, même à la chaleur rouge blanc. Les radicaux des alcalis et des terres alcalines, au contraire, le décomposent à une haute température. Du potassium qu'on y introduit ne tarde pas à se couvrir d'une croûte blanche: quand on le chauffe, il acquiert d'abord une teinte plus foncée, puis devient noir, et quand la croûte noire se brise, il prend feu, en brûlant avec une flamme rouge: du bore est mis en liberté, et il se forme du fluorure potassique. Lorsqu'on fait passer le gaz sur des terres alcalines chauffées au rouge ou sur des oxydes métalliques, il est absorbé, et l'on obtient un composé de borate et de fluorure.



L'eau absorbe le gaz fluoride borique sur-le-champ, et le décompose, en donnant les produits que je décrirai plus loin. L'acide sulfurique concentré absorbe, d'après *Davy*, cinquante fois son volume de gaz fluoride borique, qui le rend visqueux et peu coulant. Lorsqu'on ajoute de l'eau à la liqueur, il s'y forme un précipité blanc, qui est de l'acide borique.

Le fluoride borique est absorbé par l'alcool qui se transforme en éther.

Le fluoride borique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Bore. . . . .	16,24. . . . .	1.
Fluor. . . . .	83,76. . . . .	6.

Poids atomique = 827,606; formule =  $\text{Bo FI}^6$ . A l'état de gaz, il renferme 1 volume de bore gazeux et 6 volumes de fluor gazeiforme, condensés de 7 à 4 volumes. La densité, calculée d'après cette donnée, est = 2,3153, résultat qui coïncide presque entièrement avec la pesée de *Dumas*.

L'acide fluoborique est une combinaison d'acide fluorhydrique et d'acide borique aqueux, une espèce d'acide double, qui fut découvert par *Thenard* et *Gay-Lussac*, lors des recherches qu'ils firent sur le fluoride borique. On peut l'obtenir par trois procédés différents.

1. On fait absorber ce gaz par l'eau, jusqu'à saturation complète; mais comme l'eau en absorbe une grande quantité, on ne peut obtenir une forte portion de cet acide, si l'on se sert de gaz déjà recueilli. Il faut donc faire arriver ce gaz dans l'eau, à mesure qu'il se dégage. La solubilité du gaz est si grande qu'il ne peut être produit aussi rapidement qu'il se dissout, de sorte que le liquide monterait dans l'appareil qui fournit le gaz, si l'on n'obviât à cet inconvénient en plaçant sous l'eau une couche de mercure dans laquelle vient déboucher le tube de dégagement. Alors le gaz ne se trouve pas en contact immédiat avec l'eau, mais arrive à celle-ci à travers le mercure. Mais comme le tube de verre tend à sortir du mercure, il faut l'assujettir à l'aide d'un support convenable. On fait arriver le gaz jusqu'à ce qu'il cesse d'être absorbé. Le liquide s'échauffe très-fortement, et doit, pour cette raison, être entouré d'un mélange d'eau et de glace.

2. On dissout de l'acide borique dans de l'acide fluorhydrique liquide, en se servant pour cela d'un vase de platine qu'on a soin de refroidir extérieurement. L'acide borique est ajouté par petites

portions, jusqu'à ce qu'il refuse de se dissoudre. La portion qui n'a plus été dissoute est rendue soluble par de l'acide fluorhydrique, dont on met un léger excès. On concentre la liqueur à la chaleur du bain-marie, pour la débarrasser de l'eau, puis on la fait doucement bouillir dans un creuset muni de son couvercle, que l'on expose à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin. On entretient l'ébullition jusqu'à ce que les vapeurs qui sortent du creuset répandent d'épaisses fumées à l'air. Ensuite on laisse refroidir le vase sous une cloche de verre, à côté d'une capsule contenant de l'acide sulfurique.

3. On triture ensemble 10 parties de spath-fluor et  $8\frac{1}{2}$  parties de borax cristallisé, et pour que le mélange soit parfaitement exempt d'eau et bien uniforme, on le fait fondre. La masse vitrifiée est réduite en poudre très-fine, et mêlée dans une cornue de verre avec  $16\frac{2}{3}$  parties d'acide sulfurique concentré. Après avoir adapté à la cornue un récipient, on distille jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. Mais l'acide préparé de cette manière n'est pas entièrement exempt de silicium, et le vase de verre se trouve légèrement attaqué après l'opération.

L'acide fluoborique qu'on obtient en saturant l'eau de gaz fluorure borique, contient, d'après les expériences de *E. Davy*, une quantité de gaz fluorure borique égale à 700 fois le volume de l'eau. Il fume à l'air; sa densité est de 1,77. Quand on le chauffe, il abandonne d'abord  $\frac{1}{5}$  du gaz absorbé, et, à une température plus élevée, le reste distille sans altération. L'acide qu'on obtient en dissolvant l'acide borique dans l'acide fluorhydrique étendu, et concentrant la liqueur jusqu'à ce que toute l'eau libre et l'excès d'acide fluorhydrique soient expulsés, a une densité de 1,5842. Il est peu coulant et ressemble, par son aspect, à l'acide sulfurique concentré. Il noircit les corps organiques et les détruit, comme le fait l'acide sulfurique; l'alcool est transformé en éther. Lorsque après l'avoir étendu d'une certaine quantité d'eau, on l'abandonne à lui-même dans un endroit froid, il laisse déposer l'acide borique sous une forme cristalline, et se transforme dans l'acide qui va être décrit. L'acide fluoborique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Acide borique. . . . .	37,122	. . . . . 1.
Acide fluorhydrique. . . . .	62,878	. . . . . 6.

Poids atomique = 1175,04; formule =  $\ddot{B} + 3HF$ . L'acide li-

guide, qui a une densité de 1,5842, renferme en outre 2 atomes d'eau qui font 16,07 pour cent =  $\text{H}^{\cdot}\ddot{\text{B}}^{\cdot} + 3\text{HFl}$ . Nous avons vu que, suivant *E. Davy*, l'eau saturée de fluorure borique contient 700 fois son volume de ce gaz; ce rapport correspond presque à de l'acide fluoborique anhydre. L'acide qui reste, lorsque  $\frac{1}{5}$  du gaz absorbé a été expulsé et que le reste a distillé sans altération, correspond à peu près à une combinaison de 1 atome d'acide double avec 1 atome d'eau =  $\text{H}^{\cdot}\ddot{\text{B}}^{\cdot} + 3\text{HFl}$ ; mais dans l'un et l'autre il y a un petit excès d'eau. L'hydrogène de l'acide fluoborique peut être échangé contre des métaux; et comme l'acide borique se trouve simultanément saturé par un oxyde métallique, on obtient des sels doubles, composés de telle manière que, sur chaque atome d'acide borique contenu dans le borate, 3 atomes de fluorure sont unis à 1 atome de borate. Le meilleur moyen pour obtenir ces sels consiste à mêler la dissolution des sels simples dans les proportions voulues; les sels se combinent alors pendant l'évaporation, et cristallisent à l'état de sels doubles.

*Acide hydrofluoborique.* Si l'on reçoit du gaz fluorure borique dans de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci devienne très-acide, sans être cependant saturée, à beaucoup près, on remarque qu'il commence à se déposer une poudre blanche; et lorsqu'on refroidit la liqueur, il s'y forme une quantité assez considérable de cristaux d'acide borique. Ce phénomène dépend de ce que, quand le gaz fluorure borique rencontre un corps oxydé, il a de la tendance à échanger une partie de son bore, qui s'acidifie aux dépens de l'oxygène de ce corps oxydé, dont le radical se combine avec le fluor, à la place du bore; d'où résulte une combinaison de fluor avec deux corps combustibles. Lorsque le corps oxydé mis en contact est de l'eau, une partie du bore se convertit en acide borique aux dépens de cette dernière, et cet acide cristallise, tandis que l'hydrogène de l'eau se combine avec le fluor, produisant ainsi de l'acide fluorhydrique, qui reste en combinaison avec la portion non décomposée de fluorure borique. De là résulte un acide très-fort, qui tient, à proprement parler, ses propriétés acides de l'acide fluorhydrique, et auquel nous pouvons donner le nom d'*hydrofluoborique*. Dans ces décompositions, il se sépare précisément un quart du bore que contient le gaz fluorure borique, quel que puisse être le corps oxydé aux dépens duquel s'effectue la décomposition. Jusqu'à présent on ne connaît cet acide qu'à

l'état de solution aqueuse. Mais il est probable qu'on pourrait l'obtenir à l'état anhydre, en faisant arriver du gaz fluorure borique dans de l'acide fluorhydrique concentré, refroidi extérieurement bien au-dessous du point de congélation. Cependant cette expérience n'a pas encore été tentée. Le meilleur moyen de le préparer sous forme de dissolution, consiste à dissoudre de l'acide borique dans de l'acide fluorhydrique d'une force moyenne et artificiellement refroidi. L'acide borique que l'on ajoute jusqu'à ce qu'il refuse de se dissoudre, est converti en fluorure borique, et la liqueur ne contient que la quantité d'acide borique libre, qu'elle peut en tenir en dissolution à cette basse température, quantité d'autant moindre que la liqueur est plus froide. Si on la concentre par l'évaporation, il se dégage vers la fin de l'acide fluorhydrique, et l'acide fluoborique reste. L'acide étendu n'attaque pas le verre; mais lorsqu'on cherche à le concentrer dans des vases de verre, l'acide fluorhydrique finit par réagir sur le verre, et le décompose au lieu de se vaporiser. Si avant de le concentrer on le mêle avec une quantité suffisante d'acide borique, il n'attaque pas le verre, et l'acide fluorhydrique qui, sans la présence de l'acide borique, aurait réagi sur la composition du verre, donne de l'acide fluoborique. L'acide hydrofluoborique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Fluorure borique. . . . .	77,287.	1.
Acide fluorhydrique. . . . .	22,713.	2.

Poids atomique = 1083,98; formule,  $\text{HF} + \text{BF}_3$ . On peut le regarder comme de l'acide fluorhydrique copulé, ayant pour copule le fluorure borique qui entre dans tous les sels formés par l'acide. Lorsque l'acide hydrofluoborique entre en contact avec une base salifiable, même avec une des plus faibles, l'hydrogène s'oxyde aux dépens de cette base, dont le radical se combine avec le fluor. Ainsi, par exemple, quand l'acide rencontre de la potasse (oxyde potassique), son hydrogène se combine avec l'oxygène de cet alcali, et son fluor avec le potassium, d'où il résulte une combinaison de fluorure borique et de fluorure potassique semblable à un sel double, dans lequel, si l'acide fluorhydrique était un oxyde, du fluaté d'acide borique et du fluaté potassique seraient combinés ensemble de telle manière que l'acide borique jouerait le rôle de base. Quelque inattendue que soit cette propriété

dans un acide, elle est si prononcée dans l'acide borique, et sa tendance à produire cette classe de sels doubles, qui contiennent le fluoride borique combiné avec le fluorure d'un métal électropositif, est si grande, que l'acide borique, mêlé avec un fluorure métallique, sépare une partie du métal à l'état d'oxyde. Ainsi, par exemple, le fluorure potassique devient, par une addition d'acide borique, plus fortement alcalin qu'il ne l'était auparavant, et le fluorure ammonique, qui a une faible réaction acide, répand l'odeur de l'ammoniaque et réagit à la manière des alcalis, quand on y ajoute de l'acide borique; parce que, dans ces cas, le bore remplace une partie du potassium ou de l'ammonium.

*Fluoride silicique (acide fluorique silicé).* Les expériences de *Scheele* avaient déjà démontré que l'acide fluorique peut se combiner avec l'acide silicique, et former un gaz, à l'égard duquel *Scheele* et *Bergman* pensèrent d'abord qu'il produisait de la silice, quand on le mettait en contact avec de l'eau, jusqu'à ce qu'enfin l'origine de la silice fût dévoilée par la préparation de l'acide fluorhydrique dans des vaisseaux de métal. *Priestley* fut le premier qui fit voir que l'acide fluorique silicé constitue un gaz particulier; mais la différence précise qui existe entre lui et l'acide fluorhydrique n'a été connue qu'à dater du travail de *Gay-Lussac* et *Thénard* sur ce dernier acide.

On se procure le gaz fluorique silicique de la manière suivante: on mêle bien ensemble parties égales de spath-fluor réduit en poudre fine et de verre concassé ou de sable quartzeux, et, après avoir introduit le mélange dans un appareil convenablement disposé pour recueillir les gaz, on verse dessus six parties d'acide sulfurique concentré, en remuant bien. Le dégagement de gaz commence sur-le-champ, et la masse se houe, ce qui exige l'emploi d'un vaisseau spacieux. Lorsque le sable ou le verre est trop divisé, le gaz se dégage de suite, avec un tel gonflement de la masse, que celle-ci peut être chassée dans le tube et le boucher. Au bout de quelque temps, on est obligé d'aider l'opération par une douce chaleur. On reçoit le gaz sur du mercure. L'appareil doit être monté de manière à ce que toutes les jointures ferment bien; parce que, si le gaz commence à passer par une ouverture quelconque, il s'y dépose de la silice, sur laquelle il est ensuite très-difficile de faire tenir un lut. La cloche de verre dans laquelle on reçoit le gaz, doit avoir été séchée en dedans à une forte cha-

leur; car si elle contient la moindre humidité, même imperceptible, elle devient opaque, effet dû à un dépôt d'acide silicique, que le lavage ne peut plus enlever.

Le gaz qu'on obtient est sans couleur; il a une odeur particulière, suffocante, acide, et fume à l'air, mais beaucoup moins que le gaz fluorure borique. Son poids spécifique est de 3,574 d'après *J. Davy*, et de 3,600 suivant *Dumas*. Une température élevée ne lui fait subir aucun changement, et on n'a pas encore pu le liquéfier par la condensation. Du potassium qu'on y fait chauffer s'enflamme à une certaine température et brûle. Le produit de la combustion est une masse ayant la teinte brune du chocolat, et qui se compose, si le potassium était en excès, de fluorure potassique et de silicium contenant du potassium; ou, si c'était le gaz qui se trouvait en excès, de fluorure silicique et potassique et de silicium contenant du potassium. Quand on fait passer ce gaz sur du fer métallique, au rouge blanc, il se forme à la surface du métal une couche extrêmement mince de fluorure ferreux et de silicium; après quoi le gaz passe sans subir d'altération. Le gaz fluorure silicique ne chasse pas, à la température ordinaire de l'air, l'acide carbonique des carbonates alcalins secs, et il n'est absorbé, ni par ces sels, ni par les borates, quelque longtemps qu'on le laisse avec eux; mais plusieurs fluorures métalliques, le fluorure potassique, par exemple, et les hydrates de la plupart des corps oxydés l'absorbent à la température ordinaire de l'air. L'eau l'absorbe et le décompose, ainsi que je le dirai plus loin. L'alcool anhydre l'absorbe également, et en condense plus de la moitié de son poids; il peut en prendre beaucoup sans que le gaz se décompose, c'est-à-dire sans que l'acide silicique se dépose; mais lorsque la dissolution commence à devenir concentrée, elle se prend en gelée, et acquiert l'odeur de l'éther. Le gaz est absorbé aussi en petite quantité, et sans subir de décomposition, par l'huile de pétrole.

Le gaz fluorure silicique condense le double de son volume de gaz ammoniac et forme ainsi un sel volatil, qui sera décrit parmi les sels ammoniacaux. Ce gaz est décomposé par les métaux oxydés: de l'acide silicique se dépose, et il se forme des fluorures métalliques. Dans certaines circonstances, il se produit des fluorures doubles de silicium et du métal employé.

Le gaz fluorure silicique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Silicium.....	29,32	1.
Fluor.....	70,68	6.

Poids atomique = 978,715; formule =  $\text{SiFl}^3$ . A l'état gazeux il contient 1 volume de silicium gazeux et 6 volumes de fluor gazeiforme, condensés de 7 en 3 volumes; la densité calculée d'après cette composition est de 3,60723. Il est digne de remarque que les combinaisons du silicium, tant avec le chlore qu'avec le fluor, résultent d'une condensation de 7 en 3 volumes, tandis que les combinaisons correspondantes du bore se sont condensées de 7 en 4 volumes. En admettant que dans les deux espèces de combinaisons le gaz du corps halogène se soit condensé de la moitié de son volume, on trouvera que le volume du silicium a tout à fait disparu, tandis que le bore a conservé son volume. Ce rapport reste constant, quel que soit le nombre relatif d'atomes d'après lequel on calcule la composition des combinaisons.

*Acide fluorhydrosilicique (acide fluorique silicé).* Quand le gaz fluoride silicique est absorbé par l'eau, il subit une décomposition parfaitement analogue à celle qu'éprouve le gaz fluoride borique, mais beaucoup plus sensible, parce que l'acide silicique est peu soluble dans l'eau, tandis que l'acide borique l'est assez. L'acide silicique se décompose sous forme de gelée, et l'eau devient acide. Dans cette expérience, l'eau se décompose, le silicium s'empare de son oxygène, et produit de l'acide silicique, pendant que l'hydrogène se combine avec du fluor, et donne lieu à de l'acide fluorhydrique, lequel, en s'unissant au fluoride silicique, donne naissance à un acide qui, à l'état de concentration, est très-fort.

Pour obtenir cette combinaison, on fait passer du gaz fluoride silicique dans de l'eau; mais il ne faut pas que le tube qui l'amène plonge dans ce liquide, parce qu'alors il serait infailliblement bouché en peu d'instants par l'acide silicique qui se dépose. On obvie à cet inconvénient par le moyen déjà indiqué dans la préparation de l'acide fluorhydrique, c'est-à-dire en versant quelques lignes de mercure au fond du vaisseau destiné à contenir l'eau, plongeant l'orifice du tube de verre dans ce mercure, et versant ensuite l'eau sur le métal. De cette manière, le gaz est obligé de traverser le mercure pour arriver dans l'eau, qui le décompose; et le mercure empêchant le tube d'être en contact avec l'eau, son orifice ne s'obstrue

pas. Il arrive souvent, dans le cours de l'opération, que le gaz forme, au milieu de l'eau, des tuyaux d'acide silicique, à travers lesquels il finit par gagner la surface du liquide sans se décomposer, si on ne les casse pas de temps en temps. Le liquide finit par se transformer en une gelée épaisse. Pour séparer l'acide liquide de l'acide silicique qui s'est déposé, on jette le tout sur un filtre de toile forte et propre; après l'écoulement du liquide, on exprime la toile, mais on ne lave pas le résidu, parce que, dans l'état où il se trouve alors, l'acide silicique est tellement soluble dans l'eau, que, si on avait recours au lavage, la liqueur acide filtrée contiendrait de l'acide silicique en excès, non pas combiné avec du fluor, mais simplement dissous dans l'eau.

Lorsque l'eau est parfaitement saturée de gaz fluorure silicique, elle en a pris environ une fois et demie son poids, et elle ressemble à une masse gélatineuse, demi-transparente, qui fume à l'air. Les proportions sont telles, dans la solution saturée, que l'eau contient deux fois autant d'hydrogène qu'il en faudrait pour produire de l'acide fluorhydrique avec tout le fluor, ou trois fois autant d'oxygène qu'il serait nécessaire pour convertir le silicium en acide silicique. Si on abandonne le liquide saturé et contenant de l'acide silicique en mélange, au repos dans un endroit médiocrement chaud, il s'évapore peu à peu complètement, et l'acide silicique se combine de nouveau, à l'instant de l'évaporation, avec l'acide fluorhydrique, dont l'hydrogène reproduit aussi de l'eau. Chauffé dans un appareil distillatoire, ce corps acide exige bien plus de chaleur que l'eau pour se volatiliser. L'acide silicique mis à nu pendant la formation de l'acide hydrofluosilicique, s'élève au tiers de celui qui est contenu dans le fluorure silicique, en sorte que l'acide fluorhydrique s'est combiné avec une quantité de fluorure silicique contenant deux fois autant de fluor.

L'acide hydrofluosilicique a une saveur acide franche, qui n'offre rien de remarquable. Sous ce rapport, il ressemble à l'acide sulfurique, à l'acide chlorhydrique et à plusieurs autres. Son caractère le plus saillant est de produire, avec les sels neutres qui ont la potasse, la soude et la lithine pour bases, des précipités d'apparence tellement gélatineuse, que d'abord on ne les aperçoit pas du tout dans la liqueur, et de donner avec les sels barytiques, un précipité blanc et cristallin, qui se manifeste au bout de quelques instants. Presque toutes les bases salifiables décomposent



cet acide, lorsqu'on les emploie en excès; elles séparent l'acide silicique, et donnent lieu à des fluorures métalliques. Lorsque, au contraire, on n'en met que la quantité nécessaire pour saturer l'acide fluorhydrique, on obtient, avec toutes les bases, des combinaisons analogues aux sels doubles, résultant d'un fluorure métallique combiné avec une quantité de fluorure silicique qui contient deux fois autant de fluor que le fluorure métallique. La plupart de ces sels sont solubles dans l'eau et cristallisent. Ils ont l'analogie la plus prononcée avec ceux qui sont produits par l'acide hydrofluoborique.

L'acide hydrofluosilicique étendu peut être concentré jusqu'à un certain degré par l'évaporation; mais, passé ce point, du gaz fluorure silicique se dégage, et l'acide fluorhydrique prédomine de plus en plus dans la liqueur. On ne peut point obtenir cet acide sans eau, c'est-à-dire qu'on ne connaît aucune combinaison d'acide fluorhydrique avec le fluorure silicique, et qu'à un certain degré de concentration les deux corps se séparent. Cette circonstance explique ce phénomène paradoxal, que l'acide hydrofluosilicique étendu, quoiqu'il n'attaque pas le moins du monde le verre, ne peut cependant point être évaporé dans un vase de verre sans que celui-ci soit profondément corrodé; car, après que le fluorure silicique s'est échappé sous forme de gaz, il reste de l'acide fluorhydrique, qui agit sur le verre. C'est pourquoi, lorsqu'on veut savoir si un liquide acide tient de l'acide hydrofluosilicique en dissolution, il suffit d'en faire évaporer une goutte sur du verre, et de laver ensuite la place avec de l'eau, qui laisse une tache indélébile. La même chose arrive quand un liquide contient un fluosiliciure métallique, et qu'avant de le faire évaporer on le mêle avec de l'acide sulfurique, ou même avec de l'acide nitrique ou hydrochlorique. Cette propriété de l'acide hydrofluosilicique, d'abandonner le fluorure silicique quand l'eau vient à manquer, est cause aussi que lorsqu'on distille un fluorure double de silicium et d'un métal quelconque avec de l'acide sulfurique, on obtient d'abord du fluorure silicique sous forme gazeuse, et ensuite de l'acide fluorhydrique liquide. La meilleure manière d'avoir cet acide aussi concentré que possible, consiste donc à dissoudre du cristal de roche en poudre (acide silicique cristallisé) dans de l'acide fluorhydrique un peu étendu, et lorsqu'il ne se dissout plus rien, à décanter le liquide clair. Si la liqueur n'est pas assez étendue d'eau, une cer-

taine quantité de fluorure silicique se dégage sous forme gazeuse.

Plusieurs chimistes pensent que l'acide silicique qui se sépare quand le fluorure silicique est absorbé par l'eau, contient du fluor combiné avec lui; mais il n'en est point ainsi; car tout l'acide fluorhydrique peut en être extrait par le moyen de l'eau, quoique avec lenteur; de sorte qu'il n'y est retenu que d'une manière purement mécanique, et parce que l'état gélatineux de l'acide silicique empêche l'eau de lavage d'enlever assez rapidement tout l'acide hydrofluosilicique que l'acide silicique enveloppe.

L'acide hydrofluosilicique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Fuorure silicique....	72,602	... 2.
Acide fluorhydrique..	27,398	... 6.

Poids atomique = 2696,67; formule =  $3\text{HF} + 2\text{SiF}_2$ . Il résulte de là, que pareillement à l'acide précédent, il peut être considéré comme de l'acide fluorhydrique copulé, dans lequel le fluorure silicique représenterait la copule.

L'acide fluorhydrique forme, avec les per-fluorures de la plupart des métaux électro-négatifs, des acides copulés, analogues aux précédents, et tous ces acides donnent des sels dans lesquels la copule suit le fluorure dans sa combinaison avec le radical de la base. Mais lorsque la base est mise en excès, la copule est décomposée, et l'on obtient un oxysel et un fluorure. Il est donc nécessaire, pour préparer ces sels, de ne pas employer une plus grande quantité de base que celle exigée pour produire un fluorure avec l'acide fluorhydrique. Par suite de la tendance qu'a le fluorure silicique de se décomposer sous l'influence des bases, tous ces sels jouissent de la propriété de ramener au bleu le papier de tournesol rougi. La couleur bleue provient dans ce cas de la combinaison de la matière colorante rouge avec un alcali ou avec la chaux.

La composition de l'acide hydrofluosilicique, que l'on pourrait appeler impaire, puisque cet acide renferme 2 atomes de fluorure silicique sur 3 équivalents d'acide fluorhydrique, est unique parmi ces acides copulés. Ce rapport deviendrait très-simple si l'acide silicique ne renfermait que 2 atomes d'oxygène, et que le fluorure silicique fût, par conséquent, =  $\text{SiF}_2$ , d'où résulterait pour l'acide copulé, la formule  $\text{HF} + \text{SiF}_2$ . Aussi, plusieurs chimistes ont-ils admis que cette formule indiquait la véritable

composition. Mais il n'en est pas ainsi, et pour preuve nous citerons les rapports dans lesquels les fluorides aluminique, ferrique et zirconique se combinent avec le fluorure potassique. Tous ces fluorides ont cela de commun, que R signifiant leur radical métallique, la formule du fluoride est  $\equiv \text{RFl}^3$ , et la formule du sel double potassique  $\equiv 2\text{KFl} + \text{RFl}^3$ . Mais le fluorure potassique forme avec le fluoride zirconique deux composés, dont le second est  $\equiv 3\text{KFl} + 2\text{RFl}^3$ . Or, si l'on échange R contre Si, c'est-à-dire le zirconium contre le silicium, on arrive à la formule, qui appartient au sel provenant de l'union de l'acide hydrofluosilicique avec le potassium, savoir  $3\text{KFl} + 2\text{SiFl}^3$ . Ce mode de combinaison existe donc réellement, et il se peut qu'on découvre encore plusieurs exemples de la même espèce.

*Fluoride silicique et acide borique.* Lorsqu'on ajoute de l'acide borique à de l'acide hydrofluosilicique, il se sépare de l'acide silicique; mais un excès même d'acide borique ne fait pas précipiter la totalité de ce dernier. Si l'on introduit de l'acide borique cristallisé dans du gaz fluoride silicique, ce gaz est absorbé lentement. L'acide borique vitrifié et pulvérisé ne l'absorbe pas. 100 parties d'acide borique cristallisé en prennent 129 de gaz fluoride silicique, proportion qui correspond à 1 atome d'acide borique cristallisé et 2 atomes de fluoride silicique,  $\text{H}^3\text{B} + \text{SiFl}^3$ . La combinaison saturée est une poudre blanche qui, lorsqu'on verse de l'eau dessus, la repousse. Cependant, au bout de quelque temps, elle est attaquée par l'eau, qui s'échauffe un peu, et laisse indissous, sous forme gélatineuse, les trois quarts de l'acide silicique que la combinaison contenait; ce qui se dissout dans l'eau est une combinaison de fluoride borique et de fluoride silicique, dans une proportion telle, que le premier contient trois fois plus de fluor qu'il n'y en a dans le dernier, combinaison qui se formerait si l'on ajoutait de l'acide silicique à l'acide hydrofluoborique, et que l'hydrogène cédât sa place à du silicium, c'est-à-dire que cette combinaison renferme 1 atome de fluoride silicique et 3 atomes de fluoride borique, et qu'elle a pour formule:  $\text{SiFl}^3 + 3\text{BoFl}^3$ . Si l'on met une base salifiable dans cette dissolution, il se précipite de l'acide silicique, et le radical de la base prend la place du silicium.

## HYDRACIDES A RADICAL COMPOSÉ.

A. *Hydracides à radical binaire.*1. *Acide cyanhydrique.*

L'acide cyanhydrique a été découvert par *Scheele*. On lui avait d'abord donné le nom d'*acide prussique*, parce qu'on le retira du *bleu de Prusse*, combinaison de cyanure ferreux et de cyanure ferrique. Cependant on a aussi désigné par ce nom la combinaison acide formée d'acide cyanhydrique et de cyanure ferreux.

Dans le règne végétal, cet acide se rencontre dans différentes parties des plantes, par exemple, dans les amandes amères, dans les noyaux des fruits du genre *prunus*, dans l'écorce et dans d'autres parties du *prunus padus*, dans les feuilles du *prunus laurocerasus*, dans la racine de manioc, etc.

Voici quel est le procédé que *Scheele* indique pour la préparation de cet acide. On prend deux parties de bleu de Prusse (1), et on les fait bouillir pendant une demi-heure, avec une partie d'oxyde mercurique rouge, dans six parties d'eau, en remuant sans cesse pendant l'ébullition. Le mercure se combine avec le principe colorant du bleu de Prusse, et se dissout dans l'eau, laissant de l'oxyde ferrique pour résidu. La dissolution, qui a une saveur métallique, est filtrée; on lave ce qui reste sur le filtre avec deux parties d'eau bouillante, et on l'exprime. La liqueur, qui contient du cyanure mercurique, est mêlée ensuite avec une partie et demie de limaille de fer et deux tiers de partie d'acide sulfurique, et l'on remue le mélange jusqu'à ce que le mercure se sépare. Alors on décante la liqueur, et on la distille à une douce chaleur, dans un appareil bien luté, jusqu'à ce qu'il en ait passé le quart. La limaille de fer dégage de l'hydrogène en passant à l'état d'oxyde ferreux; cet hydrogène détruit la combinaison mercurielle, et le mercure se précipite sous forme métallique. L'acide sulfurique se combine avec l'oxyde ferreux produit, enfin l'acide cyanhydrique mis à nu, passe à la distillation avec l'eau.

Les données que les expériences de *Scheele* nous avaient four-

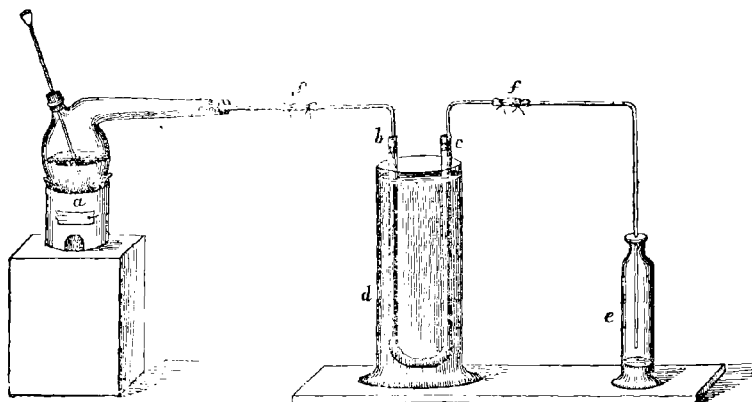
(1) Cette substance doit être réduite en poudre très-fine; et si elle s'entasse pendant le broiement, on l'arrose avec un peu d'alcool, qui permet de la pulvériser parfaitement.

nies sur la nature de l'acide cyanhydrique, étaient fort incomplètes. Mais nous devons à *Gay-Lussac* un travail plus étendu et fort instructif sur cette matière. Le procédé suivant est celui qu'il recommande, pour la préparation de cet acide. On prend une cornue tubulée, au bec de laquelle on lute bien l'une des extrémités d'un tube de verre, long d'un pied et demi ou de deux pieds, dont l'autre extrémité est lutée à un petit matras de verre. On remplit d'abord le tiers de la longueur du tube avec du marbre grossièrement concassé, et les deux autres tiers avec de la poudre grossière de chlorure calcique fondu. On introduit du cyanure mercurique bien pulvérisé dans la cornue, et on verse dessus de l'acide chlorhydrique concentré. A cet égard, il faut remarquer qu'on emploie un excès de cyanure mercurique, pour éviter qu'il ne passe de l'acide chlorhydrique avec le produit; celui qui pourrait se dégager, malgré cette précaution, est absorbé par le marbre contenu dans le tube, avec dégagement de gaz acide carbonique; mais il se perd alors de l'acide cyanhydrique, qui se vaporise avec l'acide carbonique, et pour lequel on doit ménager, soit au tube, soit, mieux encore, au récipient, une ouverture susceptible d'être bouchée. En chauffant doucement la cornue, l'acide cyanhydrique distille, et se condense d'abord autour du marbre que le tube contient; d'où on le dirige, à l'aide d'une légère chaleur, vers le chlorure calcique, et de là dans le récipient, qui doit être entouré d'un mélange réfrigérant.

Suivant *Vauquelin*, on obtient cet acide avec moins de peine encore, en remplissant un tube de verre de cyanure mercurique sec, et faisant passer dedans un courant de gaz sulfide hydrique; les produits sont alors de l'acide cyanhydrique et du sulfure de mercure. Si on entoure le tube d'eau chaude, l'acide cyanhydrique s'échappe par l'autre extrémité, et peut être recueilli dans un récipient entouré de glace. Quand on interrompt l'opération avant que la décomposition ait atteint l'extrémité du tube opposée à celle qui reçoit le courant de sulfide hydrique, on obtient de l'acide cyanhydrique parfaitement exempt de sulfide hydrique; et le cyanure mercurique qui reste, peut être extrait ensuite au moyen de l'eau, en sorte qu'il n'est point perdu.

Le meilleur procédé est celui recommandé par *Gautier*, perfectionné par *Woehler*. On se procure du cyanure potassique, en faisant fondre du cyanure ferreux et potassique, privé d'eau, ou

mieux encore, en faisant fondre un mélange de 8 parties de ce sel avec 3 parties de carbonate potassique pur et chargé de charbon (tartre calciné), et 1 partie de charbon en poudre fine. Après la fusion qu'on opère dans un creuset couvert, on pulvérise la masse encore chaude, et on l'introduit dans un vase qui peut être bouché et que l'on doit remplir entièrement. Ensuite on y ajoute une quantité d'eau égale à peu près à 6 fois le poids de la masse. Dès que le cyanure potassique s'est dissous et que le fer métallique s'est déposé, on verse la liqueur claire par le tube à entonnoir dans la cornue *a* de l'appareil représenté ci-contre (fig. 19).



La cornue communique par un tube avec le tube à deux branches *bc*. Chaque branche de ce tube a une longueur d'environ 18 pouces et une largeur de  $\frac{1}{2}$  à  $\frac{3}{4}$  de pouce. Ce tube est rempli de petits morceaux de chlorure calcique fondu, à l'exception du premier tiers de *b* qui contient de petits morceaux de cyanure ferrique noir, préparé comme nous venons de le dire. Ce tube plonge dans un vase cylindrique *d* de même hauteur. De la branche *c* part un tube de dégagement recourbé, qui se rend dans le vase *e*. Les jointures de caoutchouc *ff* servent à rendre les tubes moins fragiles. L'appareil étant ainsi monté et tous les joints hermétiquement fermés, on remplit d'eau à zéro le vase *d* et on entoure le flacon cylindrique *e*, destiné à la condensation de l'acide cyanhydrique, jusqu'au col, de glace ou de neige, ou mieux encore, d'un

mélange de neige et de sel marin. Ensuite on verse dans la cornue, qui renferme la solution de cyanure potassique, un mélange d'acide sulfurique et d'eau, que l'on a laissé refroidir, et qui doit être ajouté par petites portions. Sur 2 parties de cyanure potassique fondu, on prend 1 partie d'acide sulfurique concentré. Les matières contenues dans la cornue s'échauffent tellement, qu'elles entrent en ébullition; on ne doit donc y ajouter de l'acide qu'à de longs intervalles, et en ayant la précaution de ne pas faire entrer de l'air dans l'appareil. Peut-être serait-il plus convenable d'employer à la place de l'acide sulfurique une solution concentrée d'acide tartrique. Pendant qu'on verse l'acide, il se dégage une grande quantité d'acide cyanhydrique qui serait entraînée par l'air de l'appareil, si le tube chargé de chlorure calcique n'était pas entouré d'eau froide et le vase de condensation de glace. Quand tout l'acide a été versé, et que la liqueur ne bout plus d'elle-même, on retire, à l'aide d'un siphon, l'eau froide contenue dans le vase cylindrique *d*, et on la remplace par de l'eau de  $+ 30^{\circ}$  à  $+ 35^{\circ}$ . De cette manière l'acide cyanhydrique condensé au milieu du chlorure calcique, est volatilisé et conduit dans le vase *e*. En même temps on chauffe la cornue, pour faire doucement bouillir la masse, et on entretient l'ébullition, tant qu'il passe de l'acide cyanhydrique. Le tube de dégagement pourra également être entouré de glace dans toute sa longueur; on sera alors encore plus sûr de la condensation de l'acide cyanhydrique. On ne doit pas préparer de l'acide cyanhydrique, sans faire usage de glace. En général, cette opération et toutes les expériences que l'on entreprend avec ce corps, exigent beaucoup de soin et de circonspection.

On doit à *Pelouze* un autre mode de préparation, qui mérite d'être rapporté à cause de l'intérêt scientifique qu'il présente, mais qui ne donne qu'un acide étendu d'eau. 1 atome de formiate d'ammoniaque cristallisé contenant 1 atome d'acide formique, 2 atomes d'ammoniaque et 1 atome d'eau, renferme en quantité absolue et relative, les éléments d'une combinaison de 1 atome d'acide cyanhydrique avec 4 atomes d'eau, et présente la même tendance de transformation que les corps qui produisent de l'acide cyanique. En effet, lorsqu'on chauffe le formiate d'ammoniaque dans une cornue, on trouve qu'à 120 degrés le sel fond, qu'à 140 degrés il perd une petite quantité d'ammoniaque, et qu'à une tem-

pérature comprise entre 180 et 200 degrés, il se transforme en une combinaison de 1 atome d'acide cyanhydrique avec 4 atomes d'eau qui distille.

L'acide cyanhydrique pur et anhydre a les propriétés suivantes. C'est un liquide incolore, très-volatil, d'une odeur forte, et analogue à celle des amandes amères. Sa saveur est d'abord fraîche, puis brûlante, et il laisse dans la gorge un arrière-goût très-prononcé d'amandes amères, accompagné d'une sensation désagréable. Son pouvoir réfringent est, d'après *Cooper*, = 0,0055. Sa densité est de 0,7058 à + 7 degrés, et de 0,6969 à + 18°. Il entre en ébullition à + 26,5 degrés, et se solidifie à — 15 degrés, en prenant une forme qui a quelquefois de la ressemblance avec les cristallisations rayonnées du nitrate ammonique. A l'air, il se volatilise avec une rapidité telle, que même à + 20 degrés, il produit un froid suffisant pour le faire passer à l'état solide. Cependant *Schultz* assure qu'il ne se solidifie pas lorsqu'il est parfaitement anhydre, cas dans lequel il conserve, suivant ce chimiste, la forme liquide même à — 49 degrés. A une température supérieure à + 26,5 degrés, il est gazeux, et jouit, d'après *Gay-Lussac*, d'une densité de 0,9476. Il rougit faiblement le papier de tournesol. Sous forme de gaz, de même que pris à l'intérieur, c'est l'un des plus violents poisons que l'on connaisse, et dont le maniement exige les plus grandes précautions. On raconte qu'il n'y a pas longtemps, un chimiste qui préparait cet acide, et qui en laissa par hasard tomber un peu sur son bras nu, dont la chaleur ne tarda pas à le faire évaporer, succomba, dans l'espace de deux heures, aux effets toxiques de cette substance. L'acide cyanhydrique aqueux, préparé d'après la méthode de *Scheele*, et celui qu'on obtient en distillant des feuilles de laurier-cerise avec de l'eau, sont aussi des poisons redoutables, dont il suffit d'avaler une petite quantité pour trouver la mort en très-peu de temps. Depuis qu'on emploie en médecine une solution de cet acide dans l'eau, on a imaginé des méthodes pour préparer cette dissolution facilement et de force toujours égale. Celle qu'on a employée dans l'origine consistait à dissoudre du cyanure mercurique dans de l'eau, jusqu'à saturation, à faire passer ensuite un courant de gaz sulfide hydrique dans la liqueur, jusqu'à ce que le mercure fût précipité, et enfin à la débarrasser de l'excès de sulfide hydrique, par un peu de carbonate plombique; enfin,



on laissait la liqueur s'éclaircir dans un flacon bouché, et on décantait la partie limpide. Du reste, on prétend que l'acide obtenu de cette manière contient toujours des traces d'acide sulfo-cyanhydrique et de plomb. Voici une méthode indiquée par *Wackenroder*, et préférable sous tous les rapports. On introduit dans un matras de verre 10 parties (par exemple, 10 grammes) de cyanure ferreux et potassique pur et réduit en poudre fine; on verse dessus un mélange de 12 parties d'acide sulfurique concentré exempt d'acide nitrique, avec 20 parties d'eau. L'orifice du matras est fermé avec un bon bouchon, muni d'un tube de sûreté. Le tube contient du mercure, et communique avec un tube de dégagement recourbé, dont la branche la plus longue est droite et assez longue pour que, s'il y avait absorption dans le courant de l'opération, le liquide ne montât pas par ce tube avant que l'air n'eût pénétré à travers le mercure du tube de sûreté. Cette branche du tube de dégagement plonge au fond d'un flacon à couverture si étroite qu'elle est presque entièrement remplie par le tube. Dans ce flacon on a préalablement versé 72 parties d'eau, ou 70 parties d'eau et 2 parties d'alcool. Le matras est doucement chauffé à l'aide d'une lampe, qui permet de bien régler la chaleur. Cette lampe est entourée d'un écran qui la met à l'abri de tout courant d'air. Au commencement de la distillation, il ne passe, pour ainsi dire, que de l'acide cyanhydrique gazeux; mais, plus tard, il distille aussi beaucoup d'eau. On continue l'opération jusqu'à ce que le contenu du flacon occupe 88 parties, ce que l'on connaît par une marque appliquée d'avance au flacon. La distillation exige 2 heures à 2  $\frac{1}{2}$  heures, et fournit un produit contenant 2 pour 100 de son poids d'acide cyanhydrique. C'est ce degré de force qu'on demande généralement pour l'employer en médecine. On ne doit cependant jamais espérer d'avoir conduit l'opération avec assez de précision, pour que le produit contienne exactement cette quantité d'acide; au contraire, l'acide obtenu doit toujours être soumis à un essai. A cet effet, on en prend une petite quantité, par exemple 3 grammes, on y ajoute 70 grammes d'eau, et on précipite le mélange par une solution de nitrate argentique neutre (préalablement fondu), dont on emploie un léger excès. Du cyanure argentique est précipité. On le recueille sur un filtre, préalablement desséché et pesé (voy. les articles *Analyse et Filtre* dans le dernier volume), et après l'avoir lavé et séché, on le pèse

avec le filtre. 100 parties de ce précipité sec correspondent à 20,416 parties d'acide cyanhydrique. Il sera donc facile de s'assurer par le calcul si l'opération a fourni de l'acide de la force voulue. L'acide étant trop fort, on y ajoute la quantité d'eau nécessaire. On voit qu'il convient d'arrêter l'opération avant qu'on ait obtenu tout à fait 88 parties, et d'ajouter ensuite à l'acide l'eau qui manque et dont on a déterminé la quantité par l'essai précédent et par le calcul. Car, lorsque l'acide est trop faible, il est beaucoup plus difficile de l'amener à l'état de concentration voulu. Quand on a besoin d'un acide plus fort, on met une quantité d'eau d'autant moindre dans le flacon qui sert à le recueillir.

Le liquide qui reste dans le matras contient une solution de sursulfate potassique, mêlée avec un précipité d'un gris blanc ou d'un gris bleuâtre. Ce précipité est une combinaison de cyanure ferreux et de cyanure potassique, dans laquelle le cyanure potassique se trouve combiné avec une quantité de cyanure ferreux triple de celle qui entre dans la composition du sel appelé communément sel de lessive de sang. Cette combinaison grise n'est pas décomposée par l'acide sulfurique.

L'acide cyanhydrique, préparé comme nous venons de le dire, est toujours souillé d'un peu d'acide formique, produit sous l'influence catalytique qu'exerce l'acide sulfurique conjointement avec l'eau, sur l'acide cyanhydrique. Sous cette influence il se forme simultanément de l'ammoniaque qui se combine avec l'acide sulfurique et de l'acide formique qui passe pendant la distillation. La présence de l'acide formique n'offre cependant aucun inconvénient dans l'emploi qu'on fait de l'acide cyanhydrique; loin de là, c'est à l'acide formique que l'acide cyanhydrique préparé comme nous venons de le dire, paraît devoir la propriété de se conserver assez longtemps, même sous l'influence de la lumière du jour, sans subir une destruction spontanée. Si, pour expulser l'acide cyanhydrique, on remplace l'acide sulfurique par l'acide phosphorique, on obtient de l'acide cyanhydrique exempt d'acide formique; mais ce produit prend en peu de jours une teinte foncée, et ne tarde pas à se décomposer entièrement.

Par le procédé que nous venons de décrire, on n'obtient que  $\frac{2}{3}$  de l'acide cyanhydrique qui peut être formé par le cyanure potassique contenu dans le sel employé. Il convient donc de calciner d'abord le cyanure ferreux et potassique dans un vase dans lequel

il soit à l'abri du contact de l'air. Le cyanure ferreux est alors décomposé, et en traitant le résidu charbonneux par l'acide sulfurique étendu, on retire du même sel  $\frac{1}{3}$  d'acide cyanhydrique de plus. Pour recueillir le gaz, on emploie la même quantité d'eau; et comme on obtient ainsi un acide qui contient 3 pour 100 d'acide cyanhydrique, on l'étend d'eau jusqu'à 2 pour 100, après l'avoir soumis à l'essai décrit plus haut.

Pour les besoins de la médecine, on se procure souvent de l'acide cyanhydrique d'une force déterminée par le procédé suivant. On dissout une certaine quantité de cyanure potassique dans un poids déterminé d'eau, et on mêle la solution avec autant d'acide tartrique cristallisé qu'il en faut pour produire du bitartrate potassique avec la potasse provenant du cyanure de potassium. Le sel ainsi obtenu, qui consiste en crème de tartre, est peu soluble dans l'eau et se précipite, tandis que la liqueur contient en dissolution de l'acide cyanhydrique, mêlé avec une petite portion de surtartrate potassique, dont la présence n'offre aucun inconvénient.

L'acide cyanhydrique anhydre se décompose promptement, même dans des vaisseaux parfaitement clos, et lorsqu'on le tient à l'abri du contact de l'air, comme, par exemple, dans le vide du baromètre. La décomposition commence assez rapidement. *Gay-Lussac* rapporte qu'elle s'est opérée quelquefois au bout d'une heure, mais que parfois aussi l'acide a pu être conservé pendant quinze jours, sans offrir la moindre trace de décomposition. Cette différence paraît tenir à ce que l'acide devient plus stable, quand il contient une petite portion d'un oxacide, par exemple, de l'acide formique, comme nous l'avons vu tout à l'heure. Le suroxyde hydrique se trouve dans le même cas, lorsqu'il renferme un peu d'acide. La décomposition se manifeste d'abord par une couleur brune rougeâtre que prend l'acide, et qui, peu à peu, devient plus foncée; ensuite il ne tarde pas à se déposer une masse charbonneuse, qui colore fortement l'eau et les acides, et qui exhale l'odeur de l'ammoniaque. Si la bouteille n'est pas bien bouchée, il ne reste bientôt qu'une masse charbonneuse, qui se dépose aussi des solutions du cyanogène, dans l'eau et l'alcool. Jusqu'à présent ce corps noir n'a pas été examiné avec soin. Quand, après l'avoir desséché, on le chauffe dans un vase distillatoire, il fournit du carbonate ammoniac et un résidu de paracyanogène. En même

temps il se forme du cyanure ammonique, qui se volatilise, et, si l'acide contient de l'eau, il se produit aussi du formiate d'ammonique, en vertu d'un phénomène de transformation inverse de celui dont il a été question plus haut, à propos de la préparation de l'acide. Dans cette décomposition il ne se forme point de gaz permanent. L'acide cyanhydrique étendu d'eau est très-facile à conserver dans l'obscurité; pour le garantir de la lumière, il suffit de couvrir le flacon d'une couleur noire à l'huile. Dès qu'on enlève l'enduit opaque du flacon, l'acide se décompose complètement en peu de jours, lors même que le flacon n'aurait pas été débouché pendant des années; de sorte que la lumière paraît suffire seule pour opérer la décomposition.

Lorsqu'on chauffe du soufre dans du gaz acide cyanhydrique, il absorbe ce gaz; et si on l'en sature, on obtient une combinaison solide, de couleur jaunâtre, avec des traces de texture cristalline, qui se dissout dans l'eau, ne précipite pas les sels de plomb, mais forme avec les alcalis, les terres et les oxydes métalliques, des sels particuliers qui n'ont point encore été examinés jusqu'à présent. Du phosphore, qu'on fait chauffer dans du gaz acide cyanhydrique, se sublime sans subir aucun changement. Si l'on fait passer le gaz sur du fer rouge; il se décompose en grande partie; du charbon se dépose autour du fer, et il se dégage un mélange à volumes égaux de gaz nitrogène et de gaz hydrogène, avec un peu d'acide cyanhydrique non décomposé, que l'on peut recueillir. Quand on chauffe du potassium dans du gaz acide cyanhydrique, il absorbe le gaz, et laisse une quantité d'hydrogène égale à la moitié du volume de l'acide: l'acide cyanhydrique se décompose dans cette opération, et le potassium se combine avec le cyanogène, tandis que tout l'hydrogène est mis en liberté.

L'acide cyanhydrique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.		Centièmes.	Atomes.
Carbone....	44,220	2	Cyanogène..	96,327	1
Nitrogène...	52,107	2	Hydrogène..	3,673	1
Hydrogène..	3,673	2			

Poids atomique = 339,76; formule =  $\text{H} + \text{C}^2\text{N}^2$  ou  $\text{HCy}$ . A l'état gazeux il contient, comme les hydracides en général, 1 volume du gaz du corps halogène et 1 volume de gaz hydrogène, réunis sans condensation en 2 volumes. La densité calculée d'après cette composition est = 0,93765; elle s'accorde avec la

donnée de *Gay-Lussac* aussi exactement qu'on peut s'y attendre, en considérant que ce chimiste y est arrivé par une voie indirecte.

Les acides forts décomposent l'acide cyanhydrique, avec production de formiate ammoniac. L'ammoniac se combine avec l'acide fort, et l'acide formique peut être séparé par la distillation.

Les alcalis sont réduits par l'acide cyanhydrique, et leur radical métallique se combine avec le cyanogène. Les combinaisons réagissent à la manière des alcalis, dont elles ont la saveur, et par conséquent aussi celle de l'acide cyanhydrique, puisque même les réactifs et l'organe du goût déterminent l'oxydation du radical alcalin et la formation de l'acide cyanhydrique. Les cyanures métalliques ainsi obtenus se conservent parfaitement sous forme solide; mais quand ils deviennent humides, ou qu'on les dissout dans l'eau, ils se décomposent insensiblement, à la température ordinaire de l'air, et très-rapidement, à la température de l'ébullition. La base se combine avec de l'acide formique, et il se développe de l'ammoniac. Lorsque l'acide carbonique de l'air y trouve accès, une certaine quantité d'acide cyanhydrique est en même temps expulsée, et il se forme un carbonate dans la liqueur. En faisant bouillir la dissolution du cyanure potassique dans un vaisseau distillatoire, on peut le convertir intégralement en formiates potassique et ammoniac. L'acide cyanhydrique imite l'acide fluorhydrique, en ce qu'il forme, avec beaucoup de cyanures métalliques, des acides copulés, dans lesquels l'hydrogène de l'acide cyanhydrique peut être échangé contre les radicaux des bases. Dans ce cas, l'hydrogène réduit ces bases en donnant naissance à de l'eau, et sans que l'oxybase, lorsqu'elle est mise en excès, réagisse sur le cyanure métallique, combiné comme copule avec l'acide cyanhydrique. Ces acides copulés sont pour la plupart plus électronégatifs que ne l'est l'acide cyanhydrique seul. Ils ont une saveur acide, résistent mieux que l'acide libre à la destruction, et donnent des sels beaucoup plus stables que ne le sont les cyanures simples. Parmi ces sels, les plus remarquables que l'on connaisse jusqu'à présent, sont ceux que l'acide cyanhydrique forme avec le cyanure ferreux et le cyanure ferrique.

Le gaz acide cyanhydrique est décomposé, à une haute température, par la baryte et la potasse caustiques. Si on le fait passer sur ces corps, au rouge obscur, le carbone et le nitrogène (cyanogène) sont absorbés, et l'hydrogène mis en liberté. L'alcali ou

la terre alcaline renferme alors un cyanure et un cyanate. Au contraire, les oxydes faciles à décomposer sont réduits par le gaz acide cyanhydrique à la chaleur rouge; et les métaux s'unissent au carbone, avec formation d'eau, de gaz acide carbonique et de gaz nitrogène, parfois aussi de gaz oxyde nitrique.

L'acide cyanhydrique extrait des matières végétales est employé, à très-faibles doses, comme condiment, afin de communiquer à l'eau-de-vie et à certains aliments l'amertume particulière et agréable des amandes amères. Comme celui tiré des cyanures, il sert en médecine, à laquelle il fournit un médicament interne fort énergique. Ses qualités fortement vénéneuses exigent qu'on l'administre avec circonspection. Le meilleur contre-poison est l'ammoniaque caustique étendue, à l'aide de laquelle on est parvenu à rétablir des animaux empoisonnés par cet acide, et qui paraissaient déjà être morts.

*Lassaigne* indique la méthode suivante pour découvrir l'acide cyanhydrique, après la mort, dans les cadavres des hommes et des animaux qui ont succombé à l'action de ce poison. On coupe l'estomac par morceaux, on le mêle, ainsi que son contenu, avec un peu d'eau, et on distille le mélange à une douce chaleur. Lorsqu'un huitième environ de l'eau dont on s'est servi a passé, on enlève le produit, auquel on ajoute une goutte d'une dissolution de potasse caustique, et immédiatement après une petite quantité de dissolution de sulfate cuivrique. Il se manifeste un trouble, qui provient de l'alcali, mais qui contient aussi du cyanure cuivreux, s'il y avait de l'acide cyanhydrique dans la liqueur provenant de la distillation. En ajoutant une à deux gouttes d'acide chlorhydrique, cet acide dissout l'hydrate cuivrique, en laissant le cyanure, qui devient blanc. Si la liqueur ne contient pas d'acide cyanhydrique, elle s'éclaircit. *Lassaigne* croit qu'on peut, à l'aide de cette méthode, reconnaître rigoureusement la présence de l'acide cyanhydrique dans une liqueur qui n'en contient que  $\frac{1}{20000}$  de son poids. Il assure qu'au contraire les sels ferroso-ferriques ne décèlent sensiblement l'acide cyanhydrique que dans une liqueur qui en contient  $\frac{1}{10000}$  de son poids. Cependant, ils ont toujours cet avantage, qu'alors la réaction est en même temps caractéristique, au lieu que celle du sel cuivrique aurait également lieu dans le cas où le produit de la distillation contiendrait un peu d'acide iodhydrique. *Grotthuss* recommande le nitrate argentique neutre, comme le

meilleur réactif pour découvrir de petites quantités d'acide cyanhydrique; mais ce sel ne convient que quand il n'y a point de combinaisons d'autres corps halogènes, par exemple, lorsqu'on veut déterminer combien d'acide cyanhydrique se trouve contenu dans une dissolution aqueuse de l'acide.

## 2. Mellan et acide mellanhydrique.

Le mellan est un radical composé de carbone et de nitrogène, qui a été découvert par *Liebig*. Ce chimiste lui donna le nom de *melon*, qu'il changea ensuite en celui de *mellon*. En lui appliquant un changement conforme à la nomenclature adoptée pour les radicaux composés de carbone et de nitrogène, je l'appelle *mellan*.

On obtient le mellan en chauffant au rouge naissant, dans un vase distillatoire, un corps qui va être bientôt décrit, et qui a été également découvert par *Liebig* et appelé par lui *sulfocyanogène*. Du sulfide carbonique distille, et du soufre se sublime, tandis que le mellan reste dans la cornue. Le mode de préparation suivant est encore préférable. Après avoir réduit en poudre fine du rhodanure potassique (appelé ordinairement sulfocyanure potassique), on le mêle avec deux fois son poids de sel marin sec, on introduit le mélange dans la boule soufflée au milieu d'un tube de baromètre, ou bien dans un tube de porcelaine, lorsqu'on opère sur des quantités de matière un peu fortes, et on y fait passer un courant de gaz chlore, en chauffant d'abord doucement le rhodanure, et élevant ensuite peu à peu la température jusqu'au rouge naissant. Le sel marin a seulement pour but d'augmenter les points de contact entre le rhodanure potassique et le gaz chlore. On commence par appliquer une douce chaleur, pour éviter que le rhodanure potassique n'entre en fusion, avant que la décomposition soit arrivée au point où le sel n'est plus fusible. Pendant cette opération, il se forme du chlorure de cyanogène et du chlorure de soufre qui se volatilisent et peuvent être condensés dans un récipient. Le potassium du rhodanure s'unit au chlore, et dans la masse chauffée il reste du chlorure sodique et du chlorure potassique mêlés avec le mellan qui vient de prendre naissance. On dissout les sels dans l'eau, on lave le mellan et on le dessèche.

Obtenu de cette manière, le mellan se présente sous forme d'une poudre jaune qui peut être chauffée au rouge naissant, sans subir de décomposition; mais, chauffée au rouge-cerise, elle est détruite et transformée en un mélange de 3 volumes de gaz cyanogène et de 1 volume de gaz nitrogène, qui se volatilisent. Le mellan est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus. L'acide nitrique le dissout en le décomposant et donnant naissance à la modification déjà citée de l'acide cyanurique, que *Liebig* a appelée *acide cyanurique*. Il est également dissous par la potasse caustique, lorsqu'on le fait digérer, à une douce chaleur, avec une solution modérément concentrée de cet alcali. La solution est jaune et renferme du mellanure potassique. On n'a pas encore examiné si, dans ce cas, la potasse fait passer une partie du mellan à l'état d'acide, comme cela arrive pour d'autres corps halogènes, ou si une partie du mellan subit une autre décomposition. Lorsqu'on chauffe le mellan avec du potassium, il se combine avec lui en dégageant de la lumière, et donnant naissance à un sel haloïde, soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'eau froide. Lorsqu'on chauffe le mellan avec le bromure, l'iodure ou le rhodanure potassique, il déplace le brome, l'iode ou le rhodan; mais ce dernier, qui n'est pas volatil, est en même temps détruit; dans tous les cas, on obtient un résidu de mellanure potassique.

D'après les analyses de *Liebig*, le mellan est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	38,893	6
Nitrogène....	61,107	8

Poids atomique = 1158,86; formule =  $C^6N^8$ . Par double décomposition, le mellan peut être transporté du potassium à d'autres métaux. Il suffit pour cela de mêler les solutions des sels neutres des métaux avec une solution de mellanure potassique dans l'eau bouillante. Jusqu'à présent ces combinaisons ont été peu examinées; elles sont insolubles ou peu solubles.

L'*acide mellanhydrique* a été découvert par *L. Gmelin*. On l'obtient en versant un acide dans une solution de mellanure potassique dans l'eau bouillante; le potassium s'oxyde aux dépens de l'eau, et le mellan se combine avec l'hydrogène de l'eau, et se sépare sous la forme d'un précipité gélatineux d'un blanc grisâtre qui ressemble beaucoup à l'alumine. Le meilleur moyen



d'obtenir cet acide, consiste à verser sur le mellan une solution modérément concentrée de potasse caustique, et à laisser les deux corps, pendant quelques heures en contact, à une température de  $+ 40^{\circ}$  à  $+ 50^{\circ}$ . On obtient ainsi une solution jaune dont la saveur et les réactions sont fortement alcalines. On l'étend d'eau et on la filtre. La partie non dissoute qui reste sur le filtre, consiste principalement en mellanure potassique; on la traite par l'eau bouillante qui dissout ce sel et laisse le mellan non attaqué. Les liqueurs filtrées sont réunies, mêlées avec un léger excès d'acide chlorhydrique, et évaporées à sec, à l'aide d'une douce chaleur. L'acide mellanhydrique perd ainsi sa consistance gélatineuse qui le rend si difficile à laver. On délaye la masse sèche dans un peu d'eau qui dissout le sel, on la met sur un filtre, et, l'acide étant légèrement soluble dans l'eau, on la lave avec de l'alcool aqueux, pour enlever un reste de sel.

L'acide mellanhydrique desséché se présente sous forme d'une poudre blanc jaunâtre. Il n'a ni odeur ni saveur, mais il rougit le papier de tournesol humecté, sur lequel on le place. Exposé à une forte chaleur, il devient d'un jaune citrin, et à une température plus élevée encore, il dégage du cyanure ammonique, tandis qu'il se sublime, près de la place la plus chaude, un corps blanc qui n'a pas encore été examiné; du reste, on n'obtient aucun résidu. L'acide mellanhydrique est légèrement soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout davantage, et ne donne, par le refroidissement, aucun dépôt, mais devient laiteuse. Lorsqu'on évapore la solution, l'acide reste sous forme d'une pellicule blanche. L'alcool ne dissout que des traces insignifiantes d'acide mellanhydrique. L'acide sulfurique concentré et l'acide nitrique forment, avec cet acide, une solution d'où il est précipité sans altération par l'eau. L'acide mellanhydrique expulse, à la température de l'ébullition, l'acide carbonique des carbonates alcalins.

L'acide mellanhydrique n'a pas encore été soumis à l'analyse. On a seulement conclu de sa manière de se comporter, qu'il est composé de 1 équivalent de mellan et de 1 équivalent d'hydrogène. Dans ce cas, il contiendrait 98,935 de mellan et 1,065 d'hydrogène, et son poids atomique serait = 1171,34.

B. *Hydracides à radical ternaire.*1. *Rhodan et acide rhodanhydrique.*

Cet acide fut d'abord appelé *acide de sang*, parce qu'on l'avait obtenu à l'état de sel potassique dans la préparation du sel de lessive de sang. Plus tard il reçut le nom scientifique d'*acide sulfocyanhydrique*, et le nom vulgaire d'*acide prussique sulfuré*, parce que, dans le corps halogène composé, qui s'y trouve uni à l'hydrogène, les éléments sont dans un rapport tel, qu'on peut considérer cet acide comme une combinaison de 1 équivalent de cyanogène avec 2 atomes de soufre. Il contient par conséquent 1 atome de soufre de plus qu'il n'en renfermerait si sa composition correspondait à celle de l'acide cyanique. Comme il jouit en outre des propriétés d'un corps halogène composé, et non de celles d'un sulfide, il ne doit pas être désigné par le nom d'un sulfide, mais recevoir un nom particulier. Je lui ai donné celui de *rhodan*, de  $\rho\acute{o}\delta\epsilon\omicron\varsigma$ , rouge, suivant ainsi l'exemple fourni par la désignation du cyanogène, dont la combinaison avec le fer a une couleur bleue, tandis que le rhodan forme avec le fer un composé rouge de sang, qu'on obtient en mettant l'oxyde ferrique en contact avec l'acide rhodanhydrique. Ce changement de nom était d'autant plus nécessaire, qu'il existe un autre corps halogène composé, pouvant être considéré comme une combinaison de cyanogène avec plus de soufre, et par conséquent comme un sulfocyanogène. Du reste, il paraît être certain que les éléments d'un sulfure, qui joue le rôle d'un radical composé, se trouvent unis dans un autre ordre que dans les composés doués des propriétés des sulfures ordinaires.

Le corps halogène composé, le rhodan, n'a pas encore été obtenu à l'état isolé. Lorsqu'on essaye de le séparer de ses combinaisons avec les métaux ou avec l'hydrogène, en s'y prenant de manière qu'il ne puisse se combiner avec d'autres corps, il se décompose : une partie du carbone et de l'hydrogène forme d'autres combinaisons ; tandis que le reste s'unit avec la totalité du soufre et donne naissance à un corps halogène composé, plus riche en soufre, le *xanthan*. Nous ne connaissons donc du rhodan que la composition ; celle-ci était facile à déterminer au moyen

des combinaisons qu'il forme avec les métaux. Le rhodan est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	20,592	2
Nitrogène.....	24,265	2
Soufre.....	55,143	2

Poids atomique = 729,6; formule =  $C^2N^2S^2$ . Le rhodan forme, avec l'hydrogène, une combinaison, qui est un acide, et avec les métaux des composés, qui sont des sels. Ces derniers prennent naissance quand on fait fondre, à une douce chaleur, les cyanures des métaux alcalins avec le soufre; on obtient alors immédiatement une combinaison du métal avec le rhodan.

Toutefois, les combinaisons du rhodan avec les métaux ont été envisagées de différentes manières. Prenons pour exemple le rhodanure potassique. Ce sel peut être composé tant de  $K+C^2N^2S^2$ , que de  $KS+C^2N^2S$ . D'après la dernière formule, ce serait un sulfosel, contenant une sulfobase unie à un sulfide de cyanogène, et ce sulfide serait composé comme si l'atome d'oxygène de l'acide cyanique avait été échangé contre 1 atome de soufre. Ainsi que nous le verrons plus bas, plusieurs analogies parlent en faveur de ce mode de décomposition. Mais les sels qui renferment une sulfobase alcaline jouissent de certaines propriétés qui leur sont communes à tous, quel que soit le sulfide auquel la sulfobase soit unie. Ainsi, ils ont une saveur particulière et repoussante, désignée sous le nom d'hépatique, et ils dégagent du gaz sulfide hydrique lorsqu'on les décompose par un acide. Cette propriété manque entièrement aux sels de rhodan. Ceux qui sont solubles ont une saveur saline, comme les sels haloïdes, et quand on les décompose par un acide, ils ne répandent point d'odeur de gaz sulfide hydrique, mais ils donnent un hydracide, que nous allons décrire immédiatement, et qui a une saveur acide franche, semblable à celle de l'acide acétique. Cet acide peut être distillé sans qu'il s'en sépare du soufre, ce qui arrive toujours et sans exception, quand un sulfide est combiné avec du sulfide hydrique. A cela on peut encore ajouter que les rhodanures d'argent, de cuivre et de plomb, sont décomposés par le sulfide hydrique en sulfures métalliques et en acide rhodanhydrique, ce qui ne pourrait avoir lieu si le métal s'y trouvait déjà uni au soufre. Enfin, les rhodanures, semblables en cela aussi aux autres sels haloïdes,

forment des sels basiques, en se combinant avec l'oxyde du métal contenu dans le sel. De toutes ces données, on peut conclure avec assez de certitude que les rhodanures ne renferment point de sulfobases, et que le soufre y fait entièrement partie du corps halogène composé.

*Acide rhodanhydrique (acide sulfocyanhydrique, acide prussique sulfuré).* Cet acide fut découvert, il y a longtemps, par *Rink*, lorsque ce chimiste examina quelques-unes des données de *Winterl* sur les sels de lessive de sang. Il trouva que la combinaison de cet acide avec la potasse pouvait être extraite par l'alcool de la masse de lessive de sang calcinée, et qu'en distillant ensuite le sel avec l'acide sulfurique, on obtenait l'acide à l'état de liberté. Cette donnée resta longtemps sans fixer l'attention des savants. Enfin, elle fut confirmée par *Bucholz*, et *Porret* trouva que l'acide en question était composé des éléments de l'acide cyanhydrique et de soufre, et qu'on pouvait obtenir ses sels en traitant les sels de lessive de sang par le soufre. Les expériences les plus étendues à ce sujet, sont celles qui ont été entreprises par *Vogel*.

L'acide rhodanhydrique a été trouvé dans la graine de moutarde. Cette graine contient donc une combinaison de rhodan, ou bien l'acide est produit sous l'influence des réactifs employés à l'analyse. On a également cru trouver une combinaison de rhodan dans la salive des animaux, quoique en quantité si petite, que les réactions produites ne peuvent être attribuées avec certitude au rhodan.

On obtient l'acide rhodanhydrique de la manière suivante. On introduit dans un matras de verre parties égales de fleurs de soufre et de cyanure potassique et ferreux, effleuré et réduit en poudre très-fine, et on les fait fondre ensemble, sur la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, à une température voisine de la chaleur rouge. On verse d'abord de l'eau sur la masse refroidie; puis un peu de potasse caustique dans la dissolution filtrée, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus d'oxyde ferreux; après quoi on filtre. La liqueur incolore est évaporée jusqu'à siccité, puis redissoute dans le moins d'eau possible, mêlée, dans une cornue de verre, avec une dissolution concentrée d'acide phosphorique, et distillée. Il passe dans le récipient un acide sans couleur, doué d'une saveur fortement acide, avec une odeur acide et piquante, dont la densité peut aller jusqu'à 1,022. Ce liquide entre en ébullition à + 103 degrés, et cristallise à — 10 degrés.

Pour préparer l'acide rhodanhydrique, on peut très-bien remplacer l'acide phosphorique par l'acide sulfurique; mais il est nécessaire qu'on mette un peu moins de ce dernier acide que la décomposition du rhodanure potassique ne l'exige, parce qu'un excès d'acide sulfurique, même faible, exerce une action décomposante sur l'acide rhodanhydrique, par suite de laquelle il se développe de l'acide sulfureux. On emploie alors du rhodanure potassique anhydre, et une quantité d'acide sulfurique proportionnée, comme nous venons de l'indiquer. L'acide sulfurique est préalablement étendu de la quantité d'eau nécessaire pour obtenir l'acide rhodanhydrique au degré de concentration voulu.

La méthode la plus facile pour se procurer cet acide étendu d'eau, consiste à précipiter la dissolution de la combinaison de potassium dont il vient d'être parlé, avec une dissolution de nitrate argentique ou de nitrate mercurieux, à bien laver le précipité, et, sans le faire sécher, à le délayer dans de l'eau, au milieu de laquelle on dirige ensuite un courant de gaz sulfide hydrique. Le précipité se convertit ainsi en sulfure métallique, et l'acide sulfhydrocyanique se dissout dans l'eau. On fait disparaître le sulfide hydrique en excès, soit par une douce évaporation, soit en ajoutant peu à peu du précipité, dont on conserve une portion, jusqu'à ce que l'odeur hépatique ait cessé.

On peut aussi préparer cet acide en décomposant le rhodanure plombique par le gaz sulfide hydrique, ou en dissolvant le rhodanure barytique dans une petite quantité d'eau, et le décomposant exactement par de l'acide sulfurique un peu affaibli.

L'acide préparé par un de ces procédés est une dissolution plus ou moins concentrée d'acide rhodanhydrique dans l'eau. On peut aussi l'obtenir à l'état anhydre, mais il est alors peu stable. L'acide anhydre a été découvert par *Woehler*, qui l'obtint en chauffant doucement le rhodanure mercurique dans une atmosphère de gaz acide chlorhydrique ou de gaz sulfide hydrique. Le métal s'unit alors au chlore ou au soufre, et le rhodan à l'hydrogène. L'acide anhydre se condense sur les parties moins chaudes de l'appareil, en un liquide incolore, qui devient jaune après quelques instants et cristallise. Mais au bout de très-peu de temps, ces cristaux tombent en poussière, tandis qu'il se dégage de l'acide cyanhydrique gazeux. La poudre jaune est l'acide hydroxanthique, qui va être décrit immédiatement. † La solution concen-

trée de l'acide rhodanhydrique dans l'eau subit peu à peu le même genre de décomposition, et donne de l'acide hydroxanthique, qui se précipite sous forme d'une poudre jaune. L'acide étendu, au contraire, peut être conservé pendant longtemps.

L'acide rhodanhydrique n'a plus aucune des propriétés de l'acide cyanhydrique. Il ne donne point de sels doubles avec le fer. Ses sels sont incolores, et pour la plupart solubles dans l'alcool. Sa propriété la plus saillante consiste à donner, avec les sels ferriques neutres, une couleur rouge de sang, qui est si intense, qu'elle suffit pour faire découvrir des quantités très-faibles de l'acide. Il rougit même par le contact avec des corps d'origine organique, tels que du papier, du liège, etc., à cause de l'oxyde de fer que ces corps contiennent. Le chlore le décompose, et y fait naître un corps jaune rougeâtre, qui contient, outre les principes constituants du rhodan, de l'hydrogène et de l'oxygène, et qui sera décrit plus loin. L'iode s'y dissout sans qu'il se sépare aucun corps; la solution est d'un rouge foncé. La pile électrique le décompose; de l'acide hydroxanthique et du gaz cyanogène s'en séparent au pôle positif, tandis que l'hydrogène se dégage au pôle négatif. Il agit comme poison sur les animaux, mais à un bien moindre degré que l'acide cyanhydrique.

L'acide rhodanhydrique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.		Centièmes.	Atomes
Carbone. . . . .	20,245	.. 2	Rhodan. . . . .	98,319	.. 1
Nitrogène. . . . .	23,857	.. 2	Hydrogène. . . . .	1,681	.. 2
Soufre. . . . .	54,216	.. 2			
Hydrogène. . . . .	1,682	.. 2			

Poids atomique = 742,09; formule = H + CNS.

*Xanthan et acide hydroxanthique.* Depuis longtemps on avait remarqué que l'acide rhodanhydrique liquide exposé à l'action de l'air, laissait déposer un corps jaune, qu'on prit d'abord pour du soufre. *Vogel* fit voir qu'il contenait aussi du carbone, et *Woehler* démontra qu'il s'y trouvait uni au nitrogène à l'état de cyanogène. *Woehler* donna à ce corps jaune le nom d'*acide hypersulfocyanhydrique*. Le nom d'acide hydroxanthique a été tiré du mot grec ξανθός, jaune, parce que cet acide lui-même et plusieurs de ses combinaisons avec les bases ont une belle couleur jaune. Ces combinaisons sont de véritables sels haloïdes; l'hydrogène de l'acide réduit l'oxybase à l'état de métal, qui se combine avec un

corps halogène contenu dans l'acide, le xanthan. La composition de ce corps halogène, et celle de l'hydracide qu'il forme, a été déterminée par *Voelckel*. Le xanthan n'a pas encore été obtenu à l'état isolé.

Le moyen qui fournit le plus d'acide hydroxanthique et qui est en même temps d'une facile exécution, est le suivant : On dissout du rhodanure potassique dans 4 fois son poids d'acide chlorhydrique concentré. Lorsque la dissolution du rhodanure potassique est concentrée, une portion notable de chlorure potassique reste sans se dissoudre, ou se précipite à cause de son peu de solubilité dans l'acide chlorhydrique concentré. On peut séparer le chlorure potassique à l'aide du filtre, mais ceci n'est pas nécessaire. Le mélange est abandonné pendant 24 heures à lui-même, à une température de  $+20^{\circ}$  à  $+30^{\circ}$  : du gaz acide carbonique se dégage, et un peu d'acide cyanhydrique se vaporise. Pendant ce temps, l'acide hydroxanthique se précipite peu à peu sous forme d'une légère poudre cristalline. Pour observer la formation de cet acide, il convient d'enlever le chlorure potassique qui s'est déposé d'abord ; mais cette opération occasionne une perte ; car pour éviter que la liqueur ne se trouve étendue, on ne doit pas laver ce sel. La décomposition est achevée lorsqu'une goutte de la liqueur acide, versée dans la solution étendue d'un sel ferrique, n'y produit point de couleur rouge, et que la poudre jaune n'augmente plus. On recueille alors cette dernière sur un filtre ; on la lave bien à l'eau froide et on la sèche.

L'acide hydroxanthique ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre jaune de soufre, composée de cristaux microscopiques. Il n'a ni odeur, ni saveur, ne se volatilise point, et commence à se décomposer au-dessus de  $+150^{\circ}$ . Il est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante ; pendant le refroidissement de la solution, il cristallise en superbes aiguilles jaunes. L'alcool et l'éther en dissolvent une plus grande quantité que l'eau. Toutes ces solutions rougissent le papier de tournesol et précipitent en jaune les solutions d'acétate plombique, d'acétate cuivrique, de nitrate argentique neutre, de chlorure mercurique et de chlorure stanneux ; dans la dissolution du chlorure platinique, elles produisent un précipité brun jaunâtre. Les autres sels métalliques ne sont pas précipités par cet acide. La combinaison plombique a une couleur jaune, aussi belle que celle du

chromate plombique, et la combinaison que l'on obtient à l'aide du sous-acétate plombique, a la même belle teinte jaune.

L'acide hydroxanthique n'est pas altéré, à la température ordinaire de l'air, par le gaz chlore sec; mais lorsqu'on le chauffe dans ce gaz, on obtient des chlorures de soufre et de cyanogène et de l'acide chlorhydrique; la partie non volatile se présente sous forme d'un corps brun, qui n'a pas encore été examiné. Lorsqu'on traite une solution de l'acide dans l'eau chaude par le chlore gazeux, il se précipite un corps jaune, qui se redissout dans une plus grande quantité de chlore, tandis qu'il se forme de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique. A froid, l'acide hydroxanthique se dissout sans être altéré dans l'acide sulfurique concentré, et l'eau le précipite de la solution. A la température de l'ébullition, les deux acides se décomposent avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide chlorhydrique le dissout à l'aide de l'ébullition, mais en lui faisant en même temps subir une décomposition partielle, dont les produits sont de l'acide carbonique, du sulfide hydrique et de l'ammoniaque qui se dégagent, et du soufre qui se dépose.

D'après les résultats concordants qu'obtinrent *Voelckel* et *Woskresensky*, en faisant l'analyse du xanthure de plomb, du xanthure d'argent, etc., le xanthan est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	16,141	2
Nitrogène.....	19,021	2
Soufre.....	64,838	3

Poids atomique = 930,78; formule =  $C^2N^2S^3$ . L'acide hydroxanthique est composé de 98,677 de xanthan et de 1,323 d'hydrogène. Son poids atomique est = 943,26; et sa formule, =  $H + C^2N^2S^3$ .

La production de l'acide hydroxanthique au moyen de l'acide rhodanhydrique sera maintenant facile à concevoir. 3 atomes d'acide rhodanhydrique occasionnent la formation de 2 atomes d'acide hydroxanthique, qui partagent entre eux le soufre du troisième atome de rhodan, tandis que le carbone, le nitrogène et l'hydrogène de ce troisième atome se combinent de manière à produire de l'acide cyanhydrique (comme cela arrive dans la décomposition spontanée de l'acide rhodanhydrique), ou donnent naissance à d'autres composés, tels que l'acide carbonique, l'am-



moniaque et l'acide formique, composés dont la nature dépend des réactifs sous l'influence desquels la décomposition a lieu. Quand on prépare l'acide hydroxanthique, en décomposant le rhodanure potassique par l'acide chlorhydrique, et qu'on élève trop la température, on obtient aussi du sulfide carbonique; ce qui prouve que, dans ce cas, l'acide hydroxanthique commence lui-même à être décomposé sous l'influence catalytique de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on chauffe l'acide hydroxanthique dans un vase distillatoire au delà de  $+ 150^{\circ}$ , il commence à dégager du gaz sulfide hydrique, et dans le col de la cornue se condense de l'acide rhodanhydrique anhydre, qui se décompose en acide hydroxanthique et en acide cyanhydrique. Au-dessus de  $+ 200^{\circ}$ , il se développe du sulfide carbonique, tandis que du soufre se sublime. A une température plus élevée encore, il se dégage de l'ammoniaque, laissant du mellan qui, chauffé au rouge, fournit du gaz cyanogène et du gaz nitrogène, et se décompose sans laisser de résidu.

L'acide hydroxanthique absorbe le gaz ammoniac et forme avec cette base un sel neutre, soluble dans l'eau, le xanthure ammoniac. Si l'on chauffe la solution aqueuse de ce sel, il s'en dépose une quantité de soufre un peu supérieure à 5 pour cent du poids de l'acide employé, et le sel, auparavant neutre, contient alors un excès d'ammoniaque. Lorsqu'on dissout l'acide hydroxanthique dans l'ammoniaque liquide ou dans la potasse caustique, et qu'on chauffe la solution, il se sépare également du soufre; si l'on a employé de la potasse, ce dépôt de soufre se dissout et transforme la potasse en sulfure de potassium. Lorsqu'on filtre la solution ammoniacale d'où le soufre s'est précipité, et qu'on la mêle avec de l'acide chlorhydrique, il se précipite de l'acide hydroxanthique, et la solution retient un corps contenant moins de soufre. Ce corps diffère de l'acide rhodanhydrique, puisqu'il ne produit pas les réactions propres à cet acide. Mais si l'on distille la liqueur acide, elle donne un précipité d'acide hydroxanthique, tandis que l'acide rhodanhydrique est entraîné par l'eau qui passe à la distillation. *Voelckel*, à qui l'on doit ces expériences, pense que cette manière de se comporter tient à ce qu'il se forme, quand on chauffe la solution du sel neutre, un sel double, composé de 2 atomes de xanthure et de 1 atome d'un sel contenant un nouveau corps halogène. Il admet que ce corps halogène est composé de  $C^2N^2S^2$  (ou

de  $2\text{Cy} + 5\text{S}$ ), d'où il suit qu'il contient moins de soufre que le xanthan, et plus que le rhodan. La solution étant mêlée avec un acide, il se précipite de l'acide hydroxanthique, et l'acide du nouveau corps halogène reste dissous. Lorsqu'on fait bouillir la solution, le nouvel hydracide se décompose en acide hydroxanthique qui se précipite, et en acide rhodanhydrique qui distille. Toutefois, on n'a pas réussi à isoler ce nouveau corps supposé. La solution ammoniacale étant séparée, par filtration du soufre, puis évaporée à sec, à l'aide d'une douce chaleur, il passe de l'ammoniaque, et l'acide hydroxanthique est mis en liberté. Quand on traite le résidu par l'eau, il se dissout du rhodanure ammonique, tandis qu'il reste de l'acide hydroxanthique.

*Du corps appelé sulfocyanogène.* Ce corps a été découvert par *Liebig*. Il l'obtint en traitant une solution concentrée de rhodanure potassique par le gaz chlore, et il trouva que sa composition approchait de très-près de celle de 1 équivalent de cyanogène combiné avec 2 atomes de soufre. Pour ces raisons, il le regarda comme le corps halogène contenu dans le rhodanure potassique, et lui donna le nom de *sulfocyanogène*. Mais les expériences plus récentes de *Parnell* et de *Voelckel* ont fait voir qu'il entre aussi de l'hydrogène et de l'oxygène dans la composition de ce corps, d'où il résulte qu'il n'est pas identique avec le rhodan.

On obtient le sulfocyanogène en faisant arriver du gaz chlore dans une solution concentrée de rhodanure potassique (quand la solution est étendue, il ne prend pas naissance). La liqueur doit être entourée d'un mélange frigorifique, car le gaz chlore est absorbé avec tant de violence que, sans cette précaution, la solution entretrait en ébullition et fournirait d'autres produits. Le chlore détermine la séparation d'un corps jaune rougeâtre, qui est d'abord jaune, mais qui prend une couleur d'autant plus rouge que la liqueur est plus concentrée. En même temps il se forme du chlorure de potassium, du sulfate et du cyanate potassiques. Le précipité est bien lavé et séché. Il se présente sous forme d'une masse agglomérée, qui est douce au toucher, et tache fortement les corps avec lesquels elle se trouve en contact. Il n'a ni odeur, ni saveur, et retient opiniâtrément de l'eau hygroscopique. A l'état anhydre, il peut être sublimé en partie à l'aide d'une très-haute température; une autre partie est décomposée et produit un dégagement de sulfide carbonique, de soufre et de cyanogène. S'il renferme de

l'humidité, il est totalement détruit par la sublimation. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et se précipite sans avoir subi d'altération, quand on verse de l'eau dans la liqueur. *Voelckel* rapporte ce qui suit sur sa manière de se comporter avec les alcalis caustiques. Lorsqu'on verse sur ce corps une solution froide d'hydrate potassique, et qu'on agite le mélange, la liqueur prend une couleur rouge intense, sans cependant dissoudre beaucoup de matière. La solution alcaline étant décantée et remplacée par de l'eau, cette dernière dissout plus que la moitié du résidu rouge, et se charge d'un composé potassique. Ce composé peut aussi être extrait du résidu rouge au moyen de l'alcool; toutefois, ce liquide laisse plus de matière non dissoute que ne le fait l'eau. La substance qui reste, dans les deux cas, n'est plus rouge, mais d'un jaune clair. Ni le composé potassique dissous, ni le résidu jaune clair, n'ont été examinés sous le rapport de leur composition.

Lorsqu'on fait bouillir le corps appelé sulfocyanogène avec la potasse, ou qu'on le broie pendant longtemps avec une petite portion d'une solution concentrée de potasse, et que dans l'un ou l'autre cas on ajoute assez d'eau pour que la potasse libre n'empêche plus la solution de s'opérer, le sulfocyanogène se dissout complètement, en donnant à la liqueur une couleur rouge intense. Les acides le précipitent de cette dissolution, sans qu'il ait subi d'altération. Lorsqu'on le fait bouillir longtemps dans la liqueur alcaline, la solution prend insensiblement une teinte plus claire, et finit par devenir d'un jaune pâle. Les acides, versés dans la liqueur, y produisent alors un précipité jaune pâle, tandis qu'il se dégage du gaz sulfide hydrique, et de l'acide rhodanhydrique reste dissous. Chauffé avec le potassium, le sulfocyanogène s'y combine avec dégagement de lumière, et il se développe un gaz combustible; en même temps il se forme un résidu, qui est un mélange de cyanure, de rhodanure et de sulfure de potassium. Par la digestion avec le sulfure barytique et l'eau, le corps appelé sulfocyanogène est dissous à l'état de rhodanure barytique. Les produits secondaires qui se forment dans ce cas n'ont pas été désignés.

D'après les analyses concordantes de *Parnell* et de *Voelckel*, ce corps est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	19,446	8
Hydrogène.....	0,821	4
Nitrogène.....	23,268	8
Soufre.....	52,879	8
Oxygène.....	3,286	1

La composition rationnelle de ce corps ne peut pas encore être exposée. D'après le nombre de ses principes constituants, il pourrait être formé de 2 atomes d'acide hydroxanthique, de 1 atome de rhodan et de 1 atome d'acide cyanique anhydre, unis les uns aux autres, ou bien le premier acide mêlé avec une combinaison de rhodan et d'acide cyanique. Mais cette composition ne peut être adoptée avant que la présence de ces corps ait été constatée par de nouvelles expériences.

Si l'on décompose le rhodanure potassique en solution concentrée par le gaz chlore, sans refroidir la liqueur, ou qu'après avoir mêlé la solution avec de l'acide nitrique, on la chauffe, il se forme un autre corps jaune qui ressemble au précédent ; mais qui contient, pour le même nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène, de nitrogène et d'oxygène, 9 atomes de soufre, ou 1 atome de plus qu'on n'en trouve dans le corps précédent. On dirait, en parlant de l'idée qu'on s'est faite de la composition rationnelle de ce corps, que 1 atome de xanthan y remplace 1 atome de rhodan. Le gaz chlore humide dans lequel on le chauffe, lui enlève le neuvième atome de soufre, et transforme cet atome en acide sulfurique, en laissant un corps composé comme le précédent.

### C. *Hydracides à radicaux quaternaires.*

En établissant cette division des hydracides à radicaux quaternaires, je dois ajouter que les deux acides cités sont les seuls exemples connus de radicaux dans lesquels autant d'éléments se trouvent combinés. Nous devons donc regarder leur existence comme problématique jusqu'à ce que des expériences plus étendues viennent fixer nos idées à cet égard. Mais de toutes les opinions qu'on puisse se former sur ces corps, dans l'état actuel de la science, celle qui consiste à les regarder comme des hydracides à radicaux quaternaires, offre le plus de vraisemblance.

Ces corps résultent de la combinaison directe du cyanogène avec différentes proportions de sulfide hydrique. Le soufre du sulfide hydrique et une partie de son hydrogène s'unissent au cyanogène, et donnent ainsi un corps halogène composé, qui forme, avec une autre partie de l'hydrogène, un hydracide. Cette dernière portion d'hydrogène peut être échangée contre des métaux électropositifs, qui produisent alors des sels avec le corps halogène.

Provisoirement nous adopterons, pour désigner les radicaux quaternaires, la terminaison en *éan*, et nous tirerons les noms de ces corps de la couleur qui leur est propre. D'après cela, nous appellerons l'un de ces corps halogènes *rubéan* (de *ruber*, rouge), et l'autre *flavéan* (de *flavus*, jaune).

#### 1. *Rubéan et acide hydrorubéique.*

L'acide hydrorubéique a été découvert par *Woehler*. Plus tard, les propriétés et la composition de cet acide ont été déterminées par *Voelckel*, sous la direction de *Woehler*. Cet hydracide prend naissance quand on fait passer simultanément 1 volume de gaz cyanogène et 2 volumes de gaz sulfide hydrique dans de l'alcool concentré; si les gaz arrivent avec assez de lenteur pour être absorbés, ils réagissent l'un sur l'autre. L'alcool se colore d'abord en jaune, puis en rouge; ensuite, l'acide hydrorubéique ne tarde pas à se déposer sous forme de cristaux déliés, rouges. Mais comme il se forme en même temps de l'acide hydroflavéique, il convient d'employer un excès de sulfide hydrique, et de dégager ce gaz encore quelque temps après que le courant de gaz cyanogène a cessé d'arriver. L'acide hydroflavéique se transforme alors en acide hydrorubéique. Le dépôt cristallin, dissous jusqu'à saturation dans l'alcool bouillant, fournit, par le refroidissement de la liqueur, des cristaux plus purs. Ces cristaux ont une belle couleur rouge orangée. En les chauffant avec précaution, on peut les sublimer; cependant, il y en a toujours une partie qui se décompose en dégageant du sulfure ammoniac et laissant du carbone. L'acide hydrorubéique est peu soluble dans l'eau froide, qu'il colore en jaune. L'eau bouillante en dissout une plus grande quantité, de sorte que, par le refroidissement, la liqueur devient trouble. Peu soluble dans l'alcool froid, il l'est bien davantage dans l'alcool

bouillant; par le refroidissement de la liqueur, il cristallise. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et en est précipité par l'eau, sans avoir subi d'altération. La potasse caustique le dissout à l'état de rubéure potassique, et les acides le précipitent de la solution sous la forme d'acide hydrorubéique. Lorsqu'on verse goutte à goutte une solution d'acétate plombique dans une solution alcoolique d'acide hydrorubéique, il se précipite une poudre jaune, qui est du rubéure plombique. D'après l'analyse à laquelle *Voelckel* soumit ce sel plombique, le rubéan est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	20,245	2
Hydrogène.....	1,682	2
Nitrogène.....	23,837	2
Soufre.....	54,216	2

Poids atomique = 742,09; formule =  $C^2H^2N^2S^2$ . Le rubéan est donc parfaitement isomérique avec l'acide rhodanhydrique; il en diffère en ce que l'hydrogène de cet acide peut être échangé contre des métaux électropositifs, tandis que l'hydrogène du rubéan entre comme partie constituante dans la composition de ce corps halogène. D'après l'analyse de *Voelckel*, l'acide hydrorubéique est composé de :

Centièmes.	Atomes.	Centièmes.	Atomes.
Carbone..	19,910 ... 2	Rubéan.....	98,346 .. 1
Hydrogène	3,308 ... 4	Hydrogène.....	1,654 .. 2
Nitrogène.	23,462 ... 2		
Soufre. . .	53,320 ... 2		

Poids atomique = 754,57; formule =  $H + C^2H^2N^2S^2$ . Il résulte de là, que des 4 atomes d'hydrogène contenus dans cet acide, 2 atomes entrent comme partie constituante dans le rubéan, tandis que 2 atomes sont combinés avec le rubéan, de manière à pouvoir être échangés contre des métaux électropositifs, c'est-à-dire, qu'ils transforment le rubéan en un acide.

D'après ces données, il est facile de se rendre compte de la production de l'acide hydrorubéique au moyen du cyanogène et du sulfide hydrique : 1 équivalent de cyanogène se combine avec 2 atomes de sulfide hydrique, de telle manière que l'hydrogène de l'un de ces atomes et le soufre des deux s'unissent au cyanogène, pour donner naissance au rubéan, tandis que l'hydrogène du second atome de sulfide hydrique forme avec le rubéan

une combinaison telle, qu'il peut être remplacé par des corps plus électropositifs.

A la vérité, on peut aussi considérer les rubéures comme des sulfosels; le rubéure potassique, au lieu d'être  $=K + C^2H^2N^2S^2$ , sera alors  $=KS + C^2H^2N^2S$ . Mais tout ce que j'ai dit à cet égard, à l'occasion des rhodanures, peut être appliqué également, et avec le même degré de certitude, aux rubéures, pour combattre une pareille manière de voir. En outre, il se présente ici un phénomène très-saillant et facile à provoquer avec les rubéures de plomb et d'argent. Ce phénomène consiste en ce que le métal se combine, aux dépens du rubéan, avec le soufre, de sorte que le rubéan est détruit et le sulfure métallique mis en liberté, tandis qu'il se dégage du cyanogène. Cette réaction ne pourrait avoir lieu, si une sulfobase entraînait comme principe constituant dans les rubéures. Lorsqu'on fait bouillir, par exemple, du rubéure plombique avec de l'eau, il se dégage du cyanogène et il se forme du sulfure plombique; mais comme le plomb n'entre en combinaison qu'avec la moitié du soufre, on trouve dans le mélange, tant de l'acide hydrorubéique que de l'acide hydroflavéique reproduits. Si l'on fait bouillir le rubéure potassique avec un excès de potasse en dissolution concentrée, il se résout en sulfure, cyanure et rhodanure de potassium, la potasse étant réduite par l'hydrogène du rubéan. Quand la liqueur est étendue, la réaction est plus profonde encore; il se dégage de l'ammoniaque, et la liqueur renferme, outre le sulfure de potassium, de l'oxalate potassique. Ce fait détermina *Voelckel* à considérer l'acide hydrorubéique comme une oxamide dans laquelle les deux atomes d'oxygène étaient remplacés par 2 atomes de soufre. A la vérité, les proportions des principes constituants s'accordent avec une pareille manière de voir; mais il résulte des propriétés de l'acide hydrorubéique, que les atomes des éléments s'y trouvent unis d'une manière tout autre.

A l'article *Sulfides*, je citerai le sulfide urénique, qui a tout à fait la composition et le poids atomique du rubéan, mais qui possède incontestablement les propriétés d'un sulfide.

## 2. *Flavéan et acide hydroflavéique.*

L'acide hydroflavéique a été découvert par *Gay-Lussac*. Il l'obtint en mêlant, sur le mercure, du gaz cyanogène humide avec

du gaz sulfide hydrique humide. Sans la présence de l'eau, la combinaison n'a pas lieu. Lorsqu'on mêla les gaz à volumes égaux, la totalité du gaz sulfide hydrique et  $\frac{2}{3}$  du gaz cyanogène furent condensés, et il se déposa sur la paroi interne du vase de verre un corps cristallisé jaune. D'après *Woehler* et *Voelckel*, ce corps prend également naissance lorsqu'on fait arriver du gaz cyanogène et du gaz sulfide hydrique dans de l'eau ou de l'alcool, avec la précaution de mettre le gaz cyanogène en excès. L'acide hydroflavéique reste dissous dans la liqueur; mais il y est si facilement détruit, que même en évaporant la liqueur dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, on n'en obtient qu'une très-petite portion à l'état cristallisé; la majeure partie se transforme en une masse brune contenant du soufre. Il est donc préférable de se procurer cet acide par la condensation des gaz sur le mercure.

L'acide hydroflavéique se présente sous forme de cristaux jaunes et transparents, qui se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool. La solution ne rougit pas le papier de tournesol, et ne précipite ni l'acétate plombique neutre, ni le sous-acétate; mais elle produit, avec l'acétate cuivrique, un précipité jaune brunâtre. Elle précipite, en outre, les solutions neutres des sels d'argent, de mercure, de palladium, de platine et d'or. Les autres sels métalliques ne sont pas précipités par l'acide hydroflavéique libre. Les flavéures ont beaucoup de tendance à se décomposer, de telle manière que le métal s'unit au soufre, aux dépens du flavéan. Les flavéures potassique et ammonique, et leur manière de se comporter avec les sels métalliques, n'ont pas encore été examinés. En général, les propriétés et la composition de ce corps restent encore à déterminer. Si l'observation de *Gay-Lussac*, d'après laquelle l'acide hydroflavéique résulte de 2 volumes de gaz cyanogène et de 3 volumes de gaz sulfide hydrique, est exacte, il est composé de  $C^4H^6N^4S^3$ , et  $\frac{1}{3}$  de son hydrogène peut être échangé contre des métaux électropositifs. La formule de l'hydracide est alors  $=H + C^4H^6N^4S^3$ . Sans cette donnée, on aurait pu supposer que, pareillement au rubéan, composé de 1 atome de rhodan et de 1 équivalent d'hydrogène, le flavéan résultait de la combinaison de 1 atome de xanthan avec 1 équivalent d'hydrogène.



## SULFIDES.

---

En traitant du soufre, j'ai dit que ce corps formait, avec les corps électronégatifs, des composés doués d'une grande tendance à se combiner avec les sulfures électropositifs, et à imiter, sous ce rapport, l'action qu'exercent les oxysels sur les oxydes basiques, action d'où résultait en ce cas une classe particulière de sels, que nous appelons *sulfosels*.

Les corps simples électronégatifs qui produisent des acides, donnent, avec le soufre, des combinaisons correspondantes, dans lesquelles les atomes d'oxygène se trouvent remplacés par un nombre égal d'atomes de soufre. Nous les désignons sous le nom de *sulfides*, qui correspond à celui d'acides, et nous appliquons aux différents degrés de combinaison les principes de nomenclature adoptés pour les acides. Ainsi, nous appelons *sulfide arsénique* la combinaison qui correspond à l'acide arsénique, et *sulfide arsénieux* celle qui correspond à l'acide arsénieux. Quant aux sulfures qui correspondent aux oxydes, on désigne également les différents degrés de sulfuration par les terminaisons en *eux* et en *iques*.

Nous ne connaissons pas de tous les corps simples qui forment des acides, les sulfides correspondants ; ou ces sulfides n'existent pas, ou nous sommes hors d'état de les produire. Ainsi, aucun des corps halogènes simples ne donne un sulfide, ce qui tient évidemment à ce que ces corps sont plus électronégatifs que le soufre. Nous connaissons des combinaisons du soufre avec le bore et le silicium, qui sont proportionnelles aux acides de ces radicaux ; mais on n'a pas encore examiné si ces sulfides se combinent avec des sulfobases.

Les sulfides sont, en général, si peu solubles dans l'eau, qu'on peut les considérer comme tout à fait insolubles. Ordinairement ils n'ont pas besoin, pour exister, de la présence d'un autre corps avec lequel ils puissent se combiner, et en cela ils diffèrent de

plusieurs acides. Mais quelques-uns d'entre eux ont, à l'état isolé, si peu de stabilité, qu'ils abandonnent leur soufre sous l'influence d'une faible chaleur, ou quand on les fait bouillir avec de l'huile de térébenthine, tandis qu'unis à une sulfobase, ils supportent la chaleur rouge sans se décomposer, quand l'air n'y a pas d'accès. Les sulfides les plus forts ramènent au rouge le papier de tournesol bleu et humide sur lequel on les pose. Cette réaction est cependant faible, et ne s'opère qu'à la longue; elle tient à ce que les sulfides, mis en contact avec des oxybases, sont saturés de telle manière, qu'il se forme un mélange d'un sulfosel et d'un oxysel, par lequel la base de la matière colorante est enlevée et la couleur rouge primitive rétablie.

Les sulfides se dissolvent dans les alcalis caustiques : une partie du radical du sulfide échange son soufre contre l'oxygène de l'alcali, tandis que le radical de l'alcali se combine avec le soufre, et donne naissance à une sulfobase, qui est saturée par le sulfide; en même temps, l'oxacide qui a pris naissance entre en combinaison avec l'alcali non décomposé, de sorte que l'on obtient toujours un mélange d'un sulfosel avec un oxysel. Les sulfures alcalins, au contraire, dissolvent les sulfides, sans qu'une réaction semblable ait lieu, et en donnant un sulfosel exempt de tout mélange.

Les sulfides peuvent être préparés de différentes manières :  
1° On mêle le radical avec la proportion strictement nécessaire de soufre, et on expose le mélange à l'action d'une douce chaleur. Ce procédé ne réussit que dans un petit nombre de cas, parce que, à la température produite par la combinaison, la majeure partie du soufre est ordinairement volatilisé, de sorte qu'il ne reste qu'un degré inférieur de sulfuration. 2° On chauffe un acide dans le sulfide hydrique, ou on dirige un courant de ce gaz dans l'acide réduit en poudre fine et délayé dans l'eau. On fait arriver le gaz jusqu'à ce que la liqueur en soit parfaitement saturée, puis on bouche le vase et on le place dans un endroit tiède. L'hydrogène s'oxyde alors aux dépens de l'oxygène de l'acide, et, pour chaque atome d'oxygène enlevé à l'acide, le sulfide hydrique abandonne 1 atome de soufre. Par ce moyen, les sels à acides métalliques et ceux à bases alcalines peuvent être transformés en sulfosels, dans lesquels l'oxygène de l'acide, aussi bien que celui de la base, se trouve remplacé par du soufre. On peut ensuite

précipiter le sulfide par un acide; la sulfobase s'oxyde alors aux dépens de l'eau, et il se dégage du gaz sulfide hydrique, qui s'échappe avec effervescence. 3° On fait fondre le degré inférieur de sulfuration d'un métal électro-négatif, ou bien on le fait bouillir avec un sulfure alcalin au maximum de sulfuration. Par ce procédé, on obtient également un sulfosel, dont la solution aqueuse fournit un précipité de sulfide, quand on y verse un acide.

On connaît des sulfides tant à radicaux simples qu'à radicaux composés. Ici je ne parlerai que de ceux qui ont pour radical un métalloïde, et je n'y ajouterai qu'un seul exemple d'un sulfide à radical composé.

### I. SULFIDES A RADICAUX SIMPLES.

#### 1. *Sulfide hydrique.*

Ce sulfide est généralement connu sous le nom de *gaz hydrogène sulfuré*; quelques chimistes l'ont aussi appelé *acide sulfhydrique* ou *acide hydrothionique*; anciennement il était désigné sous le nom d'*air hépatique*.

On obtient le sulfide hydrique en dissolvant dans un acide aqueux un sulfure métallique susceptible de décomposer l'eau. Le métal s'oxyde aux dépens de l'eau, et en même temps il est dissous par l'acide, tandis que le soufre et l'hydrogène à l'état naissant se combinent ensemble. Le sulfide hydrique est gazeux à la température ordinaire de l'air, et la plupart du temps on peut le dégager sans avoir besoin de recourir à la chaleur.

Si l'on veut opérer un dégagement de gaz très-rapide, on prend du sulfure de fer (sulfure ferreux) porphyrisé (1), et un acide un peu concentré, par exemple, de l'acide sulfurique étendu de quatre fois autant d'eau. Mais si l'on n'a besoin que d'un dégagement lent de gaz, ce qui est le cas le plus ordinaire, on se sert d'un acide très-étendu et d'un sulfure de fer grossièrement pulvérisé. On peut aussi employer des sulfures de potassium ou de calcium secs; mais la violence avec laquelle ces deux corps sont décom-

(1) Il est nécessaire que ce sulfure de fer ne contienne ni fer ni soufre en grand excès. Dans le premier cas, le gaz se trouve mêlé avec du gaz hydrogène, et, dans l'autre, le sulfure de fer ne se décompose point. La combinaison qu'on obtient en plongeant du fer, chauffé jusqu'à la fusion, dans un creuset contenant du soufre, est celle qui convient le mieux pour cette opération.

posés par les acides, les rend peu propres à cet usage. On prescrit également de dissoudre du sulfure d'antimoine (sulfure antimoni-  
nique) dans de l'acide chlorhydrique concentré; mais ce procédé est plus dispendieux, et le gaz qu'il procure contient toujours une certaine quantité d'acide chlorhydrique, qui s'y est vaporisé. De quelque manière qu'on ait développé le gaz, il faut, avant de le recueillir, le faire passer à travers de l'eau, dans un flacon à part, afin de le débarrasser des portions du liquide employé pour sa préparation, qui auraient pu être mécaniquement entraînées par lui.

Lorsqu'on veut l'avoir à l'état gazeux, il convient de le recueillir sur une dissolution saturée de sel marin, de préférence à tout autre liquide; car l'eau pure l'absorbe en quantité notable, et le mercure le décompose peu à peu. Cependant, l'action du mercure est très-lente quand le gaz est exempt d'eau, de sorte qu'on peut le recueillir sur le mercure, dans les cas où il importe d'éviter la présence de l'eau. On reconnaît qu'il est pur quand la potasse caustique l'absorbe sans laisser de résidu, et qu'il ne trouble pas l'eau de chaux. Les matières étrangères qui peuvent s'y trouver mêlées sont du gaz hydrogène, quand le fer n'est pas saturé de soufre, et du gaz acide carbonique, lorsqu'on s'est servi de sulfures de potassium, de sodium ou de calcium.

Le sulfide hydrique appartient à la classe des gaz coercibles. Si l'on renferme du sulfure de fer, avec un peu d'acide chlorhydrique, dans un tube de verre recourbé et fermé aux deux bouts, de manière que les deux corps ne puissent entrer en contact qu'après qu'on a fermé à la lampe l'extrémité ouverte, le sulfide hydrique qui se forme devient liquide; on peut le séparer de la dissolution de fer, par la distillation, en plongeant l'extrémité vide du tube dans un mélange de neige et de sel marin. Ce liquide, d'après la description qu'en donne *Faraday*, est sans couleur, clair, et tellement mobile, qu'en comparaison de lui l'éther semble être peu coulant. Il réfracte la lumière avec plus de force que l'eau, ou au moins que l'acide sulfureux. Sa densité est d'environ 0,9; et à une température de + 10 degrés, il a besoin d'une pression équivalente à 17 atmosphères pour rester liquide; si le tube vient à casser, il se convertit sur-le-champ en gaz. *Faraday* l'exposa à un froid de — 18° sans qu'il fût solidifié. *Woehler* trouva des cristaux incolores dans une portion de sulfide hydrique liquide et non

exempt d'eau, qui avait été conservée pendant plus d'une année. Le vase ayant été ouvert, le sulfide hydrique liquide s'échappa à l'état de gaz, tandis que les cristaux restèrent attachés au verre; d'où ils se volatilèrent rapidement, sans laisser de résidu. *Woehler* réussit à obtenir les mêmes cristaux en saturant de gaz sulfide hydrique de l'alcool aqueux ou de l'acétate éthylique refroidi au-dessous de  $-18^{\circ}$ ; mais ils étaient toujours détruits aussitôt que la température s'élevait au-dessus de  $-18^{\circ}$ . Ces cristaux ne peuvent guère être autre chose qu'une combinaison de sulfide hydrique avec l'eau.

Le sulfide hydrique a une odeur particulière, forte et extrêmement désagréable, qui ressemble à celle des œufs pourris. Il suffit d'en répandre un pouce cube dans l'atmosphère d'une grande chambre, pour que sa présence se fasse sentir sur-le-champ d'une manière désagréable dans tous les points, et l'odeur de ce corps est une de ses propriétés les plus caractéristiques. Si l'on dirige sur la langue le courant qui sort du tube par lequel il se dégage, il détermine une sensation d'acidité, d'astringence, et en même temps d'amertume désagréable, qui rappelle son odeur. Il est incolore. Sa densité est de 1,1912, d'après les expériences de *Thenard* et de *Gay-Lussac*. Comme le gaz acide sulfureux, il est un peu plus pesant qu'on ne devrait s'y attendre, d'après le calcul de la capacité de saturation du soufre.

On peut l'enflammer à l'air; il brûle avec une flamme bleue et un grand dégagement de gaz acide sulfureux. Mêlé avec du gaz oxygène ou avec de l'air atmosphérique, il peut prendre feu par l'étincelle électrique, et alors il fait une violente explosion. Il a besoin d'une fois et demie son volume de gaz oxygène pour brûler complètement, et il donne un pareil volume de gaz acide sulfureux, ainsi qu'un peu d'eau. Si l'on met moins d'oxygène, une partie du soufre reste sans être brûlée. Un mélange de gaz oxygène et de gaz sulfide hydrique, tous deux secs, ne se décompose point à la température ordinaire; mais si on le met en contact avec de l'eau, il ne tarde pas à s'en séparer du soufre. Ce phénomène tient sans doute à ce que le sulfide hydrique absorbé par l'eau, et par conséquent liquide, se décompose plus facilement que celui qui est à l'état de gaz. Quand on mêle du chlore, du brôme ou de l'iode à l'état gazeux, avec le gaz sulfide hydrique, du soufre se dépose, et il se produit de l'acide chlorhydrique, bromhydrique

ou iodhydrique, tous trois sous forme gazeuse. Si l'on met un excès de ces trois corps, ils se combinent aussi avec le soufre. Le gaz acide sulfureux et le gaz sulfide hydrique n'agissent pas l'un sur l'autre à l'état sec, ou du moins n'exercent qu'une faible action; mais lorsqu'ils se rencontrent en présence de l'eau, ils se condensent réciproquement. Suivant *Thenard*, une partie de gaz acide sulfureux en condense deux de gaz sulfide hydrique, et forme un mélange de soufre et d'eau. D'après *Thomson*, un volume de gaz acide sulfureux condense un volume et demi de gaz sulfide hydrique, et il en résulte un magma jaune, ayant une saveur faiblement acide, avec un arrière-goût mordicant, qui, lorsqu'on le chauffe, entre d'abord en fusion, puis se décompose. En parlant de l'acide dithioneux, j'ai dit que, d'après une donnée de *Persoz*, cet acide prenait naissance dans l'eau avec laquelle le soufre se trouve mêlé.

Le gaz sulfide hydrique est absorbé difficilement par l'acide sulfurique concentré; celui-ci se trouble, en raison du soufre qui s'y met en suspension, et prend l'odeur de l'acide sulfureux. Si l'on verse un peu d'acide nitrique fumant dans un flacon plein de gaz sulfide hydrique, le gaz est décomposé sur-le-champ; le flacon se remplit de vapeurs d'acide nitreux, et il se dépose une grande quantité de soufre sur sa paroi interne : si l'on bouche le flacon avec le doigt, aussitôt après avoir versé l'acide, le gaz prend feu, et le doigt est repoussé par une légère explosion. Cette déflagration tient à ce que, en fermant le flacon, le gaz ne peut plus se dilater, et dès lors la chaleur devient assez considérable pour l'enflammer. L'expérience n'entraîne aucun danger avec des flacons de trois à six et huit pouces cubes de capacité. Si l'on mêle du gaz sulfide hydrique avec un volume égal au sien de gaz oxyde nitrique, les deux gaz se décomposent l'un l'autre avec lenteur; il se dépose du sulfure ammonique, et il reste du gaz oxyde nitreux.

Lorsqu'on fait passer du gaz sulfide hydrique, exempt de tout autre gaz, à travers un tube rouge, il s'en décompose une petite quantité; du gaz hydrogène est mis en liberté, et du soufre se dépose dans les parties les moins chaudes du tube. Le même changement a lieu par l'étincelle électrique, quoique cependant il s'opère alors avec plus de difficulté encore. De l'étain et du plomb (et probablement aussi la plupart des autres métaux), que l'on fait

chauffer dans du gaz sulfide hydrique jusqu'à ce qu'ils entrent en fusion, se combinent avec le soufre, et laissent du gaz hydrogène pur, en volume égal à celui du gaz sulfide hydrique. Si l'on fait chauffer un des radicaux métalliques des alcalis, par exemple, du potassium, dans le sulfide hydrique, il s'enflamme et brûle; mais la quantité d'hydrogène qui reste alors n'est que la moitié du volume qu'avait le gaz employé. Ceci tient à ce que le sulfure de potassium qui se forme aux dépens d'une moitié de gaz, se combine avec l'autre moitié sans lui faire subir d'altération, et donne lieu à un sulfosel, composé de sulfure de potassium et de sulfide hydrique. Si l'on fait passer du gaz sulfide hydrique sur un oxyde métallique, il se forme un sulfure métallique et de l'eau; ce qui a lieu, pour la plupart des oxydes, à la température ordinaire de l'air et avec échauffement de la masse, mais ne s'effectue néanmoins, pour quelques-uns d'entre eux, qu'à la chaleur rouge. Lorsque, par exemple, on fait passer du gaz sulfide hydrique sur de la chaux caustique rouge, c'est-à-dire exempte d'eau et d'acide, on obtient de l'eau, qui distille, et il reste du sulfure calcique. Presque tous les sels métalliques, tant à l'état sec qu'à celui de dissolution, sont décomposés par ce gaz. Les sels des métaux susceptibles de décomposer l'eau, comme le fer, le zinc, le manganèse, sont très-peu altérés par lui, et il suffit d'une petite quantité d'acide libre pour empêcher toute action de sa part. Les autres sels, au contraire, sont complètement convertis en sulfures métalliques. Ces sulfures étant en général colorés, on conçoit comment le sulfide hydrique a la propriété de colorer ordinairement en brun ou en noir divers sels métalliques secs, parmi lesquels ceux de plomb et d'argent sont si sensibles à cette action de sa part, qu'ils se font reconnaître par l'odeur qui caractérise le sulfide hydrique. Si, par exemple, on trace des caractères sur du papier avec une dissolution d'acétate plombique, et qu'on le place sous l'une des couvertures d'un livre, tandis qu'on met sous l'autre un second morceau de papier imbibé d'une liqueur exhalant du gaz sulfide hydrique (par exemple, d'une dissolution de foie de soufre), et qu'on ferme ensuite le livre, on trouve, au bout de quelques heures, que l'écriture, auparavant invisible, est devenue noire ou brune et lisible. Ce gaz a même la propriété de ternir certains métaux, tels que l'argent, le cuivre, le laiton; de sorte que quand on s'en sert pour des travaux de la-

boratoire, il faut écarter tous les ustensiles dont ces métaux font la base, comme chandeliers, boutons, etc. ; sans quoi ils se combinent à la surface avec du soufre, et deviennent ternes. L'air d'un appartement peut être chargé d'une assez grande quantité de ce gaz pour avoir une odeur extrêmement désagréable, sans être pour cela nuisible à ceux qui le respirent. Mais si le gaz est plus abondant, il détermine dans la trachée-artère et les poumons une inflammation difficile à guérir ; et quand on le respire en plus grande proportion encore, il cause la mort sur-le-champ. *Thenard* rapporte que des oiseaux périssent dans de l'air qui n'en contient pas plus de  $\frac{1}{1500}$  de son volume, et qu'un chien perd la vie lorsque l'air en contient  $\frac{1}{8}$  pour cent.

Le gaz sulfide hydrique est absorbé lentement par l'eau : d'après les expériences de *Saussure*, l'eau à + 18 degrés en absorbe deux fois et demie son volume ; d'après celles de *Thenard* et *Gay-Lussac*, elle en prend trois fois son volume à + 11 degrés. L'eau saturée de gaz est sans couleur. Elle répand la même odeur que lui, et rougit le papier de tournesol. Au bout de quelques heures, elle devient laiteuse et trouble, parce que l'oxygène de l'air, qui se trouve dans l'eau, décompose une certaine quantité de sulfide hydrique, et précipite du soufre. Si on laisse la liqueur en contact avec l'air, elle commence par se troubler à la surface, et subit ensuite la même altération dans toute la masse. Dans des flacons bien bouchés, elle se conserve sans changer. Le gaz s'en échappe facilement, et l'ébullition le fait partir tout entier. Cette solution dans l'eau est décomposée par tous les corps qui décomposent le gaz, tels que le chlore, l'iode, l'acide sulfureux, l'acide nitrique, etc. ; la liqueur devient trouble, et il se précipite du soufre. Les alcalis, les terres alcalines et les oxydes métalliques détruisent sur-le-champ l'odeur du liquide, et produisent de l'eau et un sulfure métallique.

La nature nous offre beaucoup de sources qui contiennent du sulfide hydrique en dissolution. Ces eaux sont appelées *sulfureuses*, et on en fait un fréquent usage en médecine. Un grand nombre de sources, en Suède, contiennent du sulfide hydrique, mais en si petite quantité, qu'on ne peut constater sa présence que par l'odeur, en remplissant à moitié un verre d'eau, le couvrant avec la main, et le tenant sous le nez, après l'avoir remué quelque temps. Il n'est pas rare que le gaz soit, dans ces eaux, le



produit de la putréfaction de matières organiques enfouies dans la terre aux environs de la source. Jadis on préparait dans les pharmacies une liqueur dite *probatoire*, qui servait à découvrir la présence du plomb dans le vin; cette liqueur renfermait à la fois du gaz sulfide hydrique et de l'acide chlorhydrique.

Le gaz sulfide hydrique est absorbé aussi par l'alcool, qui, d'après *Saussure*, en peut prendre six fois son volume. Cette dissolution acquiert, au bout de quelques jours, une odeur particulière, qui provient de ce que le sulfide hydrique a transformé une petite partie de l'alcool en sulfure éthylique.

Le sulfide hydrique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Hydrogène.....	5,842 .....	2
Soufre.....	94,158 .....	1

Poids atomique = 213,645; formule = HS ou  $\dot{H}$ . A l'état gazeux, il renferme 2 volumes de gaz hydrogène et 1 volume de soufre gazeux, condensés de 3 en 2 volumes, d'où résulte le poids spécifique de 1,1804. Il ne se combine pas avec des sulfobases autres que celles formées par les sulfures des radicaux des alcalis et des terres alcalines. Avec les sulfures alcalins fixes, il donne des sulfosels qui cristallisent, et qui, chauffés à l'abri du contact de l'air, supportent la fusion rouge sans se décomposer.

Son emploi comme réactif, en chimie, est fort étendu.

*Hypersulfure d'hydrogène.* Le soufre peut se combiner avec l'hydrogène dans une autre proportion encore, et donner naissance, de cette manière, à de l'hypersulfure d'hydrogène, qui est liquide. On obtient ce composé en versant peu à peu, dans l'acide chlorhydrique étendu d'eau, une dissolution concentrée de sulfure de potassium, préparé par la fusion du carbonate potassique avec un excès de soufre. Les radicaux des alcalis sont combinés, dans ce qu'on appelle les *foies de soufre*, avec une quantité de soufre proportionnellement beaucoup plus considérable que celle qui est unie au fer dans le sulfure ferreux; en sorte que quand ces combinaisons viennent à être décomposées par des acides, il se sépare plus de soufre qu'il n'en faut pour convertir en gaz sulfide hydrique l'hydrogène mis à nu pendant l'oxydation du métal.

Quand on verse un acide goutte à goutte dans une dissolution de foie de soufre, il se précipite du soufre, et du gaz sulfide hy-

drique se dégage. Mais lorsque, au contraire, on suit le procédé indiqué ci-dessus, et que c'est la dissolution qu'on introduit dans l'acide, la plus grande partie du soufre entre en combinaison avec l'hydrogène, et il se forme de l'hypersulfure d'hydrogène liquide. Pour que l'expérience réussisse, il faut que les liqueurs ne soient ni trop concentrées, ni trop étendues, qu'on les fasse tiédir, et qu'on les remue sans cesse en les mêlant ensemble. Il se forme un corps jaunâtre, oléagineux, qui se précipite au fond du vase, et qui est transparent quand il ne se dégage pas trop de sulfide hydrique sous forme de gaz. Nous ne pouvons pas expliquer d'une manière satisfaisante pourquoi ce corps ne se forme que dans une liqueur acide, tandis qu'il se détruit de suite dans une liqueur alcaline; mais la même chose arrive pour le suroxyde hydrique, dont les acides favorisent l'existence, tandis que les alcalis sont propices à la séparation de ses principes constituants. *Thenard* a trouvé qu'il existe encore d'autres analogies entre ce corps et l'hypersulfure d'hydrogène. Comme lui, il produit sur la peau une tache blanche, et des picotements sur la langue qui sont insupportables. Il est décomposé par tous les corps qui opèrent la transformation du suroxyde hydrique en eau et en gaz oxygène; c'est ainsi que, par exemple, la poudre de charbon, de platine, d'iridium, d'or, de suroxyde manganique, en dégagent du gaz sulfide hydrique avec effervescence; et les oxydes d'or et d'argent, sur lesquels on le verse goutte à goutte, en sont décomposés à l'instant, même avec ignition. L'eau, l'alcool et l'éther tendent à le décomposer; les deux premiers en extraient du sulfide hydrique, et le dernier le dissout, mais ne tarde pas à déposer du soufre en cristaux.

L'hypersulfure d'hydrogène se décompose peu à peu en soufre et gaz sulfide hydrique, quand il se trouve dans des flacons bien bouchés, par exemple, dans un tube de verre fermé aux deux bords (vases qui, du reste, sont exposés par là à se briser). Il se condense en même temps du sulfide hydrique liquide. Si on recueille l'hypersulfure d'hydrogène sur du papier gris, il se dégage d'abord un peu de gaz sulfide hydrique; mais ensuite il reste une masse jaunâtre, demi-transparente, qui adhère aux doigts comme la térébenthine, répand une odeur particulière, désagréable, différente de celle du gaz sulfide hydrique, et se solidifie entièrement au bout de quelques jours.

Lorsqu'on chauffe l'hypersulfure d'hydrogène dans la liqueur acide où il a pris naissance, on peut faire bouillir assez longtemps cette dernière avant qu'il se soit entièrement réduit en gaz sulfide hydrique et en soufre. Les vapeurs du liquide bouillant, lorsqu'elles ne sentent plus autant le sulfide hydrique, ont l'odeur particulière de la combinaison oléagineuse, irritent les fosses nasales et les yeux, presque comme le gaz cyanogène, et déposent sur les corps froids une liqueur trouble, semblable à du lait. De là paraît résulter qu'il existe réellement une combinaison d'hydrogène avec une plus grande quantité de soufre que celle qui se trouve dans l'hypersulfure oléagineux, et cette combinaison semble pouvoir se former aussi par la voie sèche, puisque, d'après l'assertion de *Dumas*, du soufre chauffé doucement dans du gaz phosphure trihydrique absorbe une quantité considérable du gaz sulfide hydrique qui se produit aux dépens du phosphure trihydrique.

La composition de l'hypersulfure d'hydrogène n'est point encore connue. Si l'hydrogène s'y trouvait uni à une quantité de soufre correspondante au plus haut degré de sulfuration du potassium, il y serait combiné avec cinq fois autant de soufre qu'il y en a dans le gaz sulfide hydrique, c'est-à-dire, que cette combinaison contiendrait 2 atomes d'hydrogène et 5 atomes de soufre =  $\text{HS}^5$ . Mais comme, pendant la formation de ce composé, une certaine quantité de gaz sulfide hydrique se dégage toujours, il serait possible qu'il contînt plus de soufre.

## 2. Sulfide nitreux.

Cette combinaison a été découverte en 1837 par *Soubeiran*. Pour l'obtenir, on laisse du chlorure sulfurique ( $\text{SCl}$ , voy. p. 223), contenu dans un vase refroidi, se saturer de gaz ammoniac sec. Il se forme une combinaison de chlorure sulfurique et d'ammoniaque, dont la préparation et les propriétés seront décrites avec soin à l'article *Sels ammoniacaux*. Si l'on introduit ce chlorure sulfurique ammoniacal dans un vase entouré d'un mélange de glace et d'eau, et qu'on verse dessus de l'eau refroidie, il se décompose. L'eau dissout de l'ammoniaque libre et du chlorure ammonique (sel ammoniac), et laisse une poudre jaune ou verdâtre, qui est le sulfide nitreux. On lave ce sulfide avec de l'eau, à la température de la glace, jusqu'à ce que l'eau qui passe ne soit

plus troublée par le nitrate argentique. Alors on y verse de l'alcool concentré pour enlever l'eau, on comprime le sulfide entre des doubles de papier joseph, pour le débarrasser de l'alcool, et on le sèche dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Par ce procédé, on obtient ordinairement du sulfide nitreux, mêlé avec un peu de soufre. Pour découvrir la présence du soufre, on met un peu de sulfide dans l'eau chaude, et on place le tout dans un endroit chaud. Le sulfide pur se dissout en un liquide clair, tandis que le soufre, qui en altère la pureté, reste. Ce soufre doit être extrait du sulfide à l'aide de l'éther anhydre bouillant, qui, cependant, dissout aussi une petite portion du sulfide.

Le sulfide nitreux ainsi obtenu est une poudre jaune ou verte. Il est vert quand, en le préparant à l'aide du chlorure sulfurique ammoniacal, on n'a pas assez refroidi la masse pour l'empêcher de s'échauffer; mais cette couleur verte est changée et ne reparait plus, lorsqu'on chauffe le sulfide jusqu'à  $+100^{\circ}$ , ou qu'on le met en contact avec du gaz ammoniac ou avec du chlorure sulfurique gazeux, corps qui ne sont cependant pas absorbés. La couleur passe alors au jaune pur. Le sulfide nitreux peut être obtenu à l'état cristallisé; il suffit pour cela de le dissoudre dans l'éther anhydre et d'abandonner la solution à l'évaporation spontanée dans un vase imparfaitement couvert. Quelquefois il se dépose aussi sous forme cristalline des vapeurs de chlorure sulfurique ammoniacal, qui subissent alors une décomposition spontanée. A la température ordinaire de l'air, le sulfide nitreux n'a point d'odeur; mais quand on le chauffe, il répand une odeur toute particulière. Placé sur la langue, il paraît d'abord sans saveur, et donne ensuite la sensation d'une saveur âcre, qui cependant ne tarde pas à disparaître. Par le frottement, il devient électrique. Exposé à une rapide élévation de température, il se décompose instantanément avec dégagement de lumière et avec explosion, lorsqu'on opère en vase clos. Cette propriété appartient à plusieurs combinaisons du nitrogène, tant avec les métalloïdes qu'avec les métaux. Lorsqu'au contraire on le chauffe lentement, il se décompose tranquillement à une température de  $+140^{\circ}$ , et donne du gaz nitrogène qui se dégage et du soufre qui reste à l'état fondu. Il n'est pas soluble dans l'eau, et à zéro ce liquide a très-peu d'action sur lui. On peut même le conserver pendant

plusieurs jours sous l'eau à  $+ 10^{\circ}$ , sans qu'il éprouve une altération notable. Mais plus l'eau est chaude, plus la disparition du sulfide est rapide; il se décompose alors, et son soufre est oxydé et converti en acide hyposulfureux, tandis que le nitrogène entre en combinaison avec l'hydrogène de l'eau et forme de l'ammoniaque, qui reste unie à l'acide hyposulfureux. 2 atomes de sulfide nitreux et 6 atomes d'eau donnent naissance à 3 atomes d'acide hyposulfureux ( $\text{S}$ ) et à 2 équivalents d'ammoniaque ( $\text{NH}^3$ ). L'alcool et l'éther anhydres dissolvent le sulfide nitreux en très-petite quantité et sans lui faire subir aucune altération. Si ces liquides contiennent de l'eau, le sulfide est décomposé par eux. Le chlorure sulfurique le dissout en prenant une couleur rouge. Par la potasse caustique il est transformé instantanément en acide hyposulfureux, qui se combine avec l'alcali et l'ammoniaque, qui est mise en liberté. Le sulfide nitreux se combine avec les sulfures alcalins et forme avec eux des sulfosels d'un rouge hyacinthe; mais ces sels ne tardent pas à se décomposer lorsqu'ils sont dissous dans l'eau, et alors la couleur disparaît. — La composition de ce sulfide peut être déduite des produits qu'il donne en se décomposant dans l'eau. Il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Nitrogène. ....	22,682	2
Soufre. ....	77,318	3

Poids atomique = 780,531; formule  $+ \text{NS}^3$  ou  $\ddot{\text{N}}$ .

### 3. Sulfures et sulfides du phosphore.

Ces corps ont été moins étudiés que les combinaisons de la plupart des autres métalloïdes, et sont, pour cette raison, en grande partie restés inconnus. Plus haut (p. 204), j'ai indiqué les résultats des expériences faites à leur sujet. Depuis lors, j'ai moi-même entrepris un travail pour remplir, dans cet ouvrage, cette lacune dans nos connaissances. Voici les principaux résultats auxquels je suis arrivé.

Dans ses rapports avec le soufre, le phosphore imite entièrement la manière dont il se comporte avec l'oxygène. Il forme avec le soufre des combinaisons proportionnelles à l'oxyde phosphorique, l'acide hypophosphoreux, l'acide phosphoreux et l'acide phosphorique. Plusieurs de ces combinaisons peuvent être obtenues sous deux modifications isomériques, comme cela arrive pour

l'acide phosphorique et les phosphures d'hydrogène et de nitrogène. Les combinaisons inférieures du soufre avec le phosphore prennent naissance, comme les combinaisons correspondantes du phosphore avec l'oxygène, à des températures peu élevées et sans qu'il y ait un dégagement de chaleur notable. A une température comprise entre le point de fusion du phosphore et  $+100^{\circ}$ , la combinaison s'opère avec la plus grande facilité. Mais quel que soit l'excès de soufre qu'on emploie, on n'obtiendra de cette manière ni du sulfide phosphoreux, ni du sulfide phosphorique; car la combinaison, qui est liquide à  $+100^{\circ}$ , se partage, pendant le refroidissement, en un hypersulfure qui cristallise, et en sulfide hypophosphoreux liquide. Lorsqu'au contraire on chauffe plus fortement le phosphore mêlé avec un excès de soufre, ces deux corps entrent d'abord en fusion; et quand ensuite la température s'est élevée d'un certain nombre de degrés au-dessus de  $+100^{\circ}$ , le phosphore brûle, aux dépens du soufre, avec une lumière très-vive, et la masse fondue fait explosion avec tant de violence, que le vase est brisé. Cette explosion a également lieu dans le vide. On trouve ensuite sur les fragments du vase brisé un léger enduit jaune pâle et transparent, qui est du sulfide phosphorique. Cette expérience est très-dangereuse, car non-seulement on risque d'être blessé par les éclats du vase brisé, mais aussi d'être brûlé par la matière projetée au loin; de plus, celle-ci peut mettre le feu aux corps inflammables sur lesquels elle tombe. On ne doit donc exécuter cette expérience qu'après avoir pris les plus grandes précautions. D'après mes observations, cette combustion violente du phosphore aux dépens du soufre n'a jamais lieu au-dessous de  $+100^{\circ}$ .

Les degrés inférieurs de sulfuration du phosphore fournissent deux modifications isomériques bien distinctes, dans lesquelles le phosphore affecte évidemment des états allotropiques différents. Autant qu'il est permis d'en juger, le phosphore se trouve dans une de ces modifications sous sa forme ordinaire, tandis que dans l'autre il est sous la forme qu'affecte le phosphore rouge, et dans l'état qu'il prend sous l'influence immédiate de la lumière solaire.

Je décrirai à part chacune des modifications isomériques des sulfures inférieurs du phosphore, tant parce qu'on les prépare de différentes manières, que parce qu'elles ont des propriétés très-différentes.

A. *Combinaisons du soufre avec le phosphore dans son état allotropique ordinaire.*

*Hyposulfide phosphoreux.* On l'obtient en faisant fondre un mélange de phosphore et de soufre dans les proportions de 2 équivalents de phosphore avec 1 atome de soufre. La fusion peut être exécutée sous l'eau bouillie, ou bien dans un tube dans lequel on pèse le phosphore et le soufre, et que l'on conserve ensuite pendant quelque temps, après l'avoir fermé à la lampe, afin que l'oxygène de l'air enfermé soit absorbé par le phosphore. La diminution que le phosphore éprouve par là est trop faible pour exercer une influence sensible. La fusion s'exécute dans la niche d'un poêle, où la température ne s'élève pas à  $+100^{\circ}$ , ou bien par l'immersion du vase dans un bain-marie. A l'instant où le phosphore est fondu, le soufre se combine avec lui. L'hyposulfide phosphoreux peut aussi être produit par la voie humide. Il suffit pour cela de faire digérer le phosphore, d'après le procédé indiqué par *Boettger* (*voy.* page 205), avec une dissolution alcoolique de persulfure de potassium (foie de soufre). Le phosphore réduit le persulfure à un moindre degré de sulfuration, et se convertit lui-même en hyposulfide phosphoreux, sans enlever au persulfure alcalin mis en excès une nouvelle portion de soufre.

A la température de zéro et au-dessus, l'hyposulfide phosphoreux est liquide, clair et incolore. Il fume à l'air et répand une odeur de phosphore. Il est aussi peu coulant qu'une huile grasse, et peut être distillé dans une atmosphère exempte d'oxygène sans éprouver d'altération. A quelques degrés au-dessous du point de congélation, il se prend en une masse de cristaux déliés et incolores. Il s'enflamme facilement à l'air, surtout quand il est absorbé par un corps poreux. On peut le conserver facilement dans un flacon bien rempli d'eau bouillie et bouché; dans l'eau chargée d'air, au contraire, le phosphore se transforme peu à peu, aux dépens de l'air, en acide phosphorique, qui rend la liqueur acide. Quand on le fait bouillir avec de l'eau, il dégage du gaz sulfide hydrique, mais avec assez de lenteur. A quelques degrés au-dessous du point d'ébullition de l'eau, on voit une bulle d'air se former au centre du liquide, qui augmente peu à peu de volume et soulève le milieu du liquide, jusqu'à ce qu'elle s'échappe, en ré-

pendant l'odeur du sulfide hydrique; alors une autre bulle ne tarde pas à prendre la place de la première. L'hyposulfide phosphoreux est insoluble dans l'éther et l'alcool; mais ces liquides sont graduellement altérés par l'action du sulfide, même à l'abri du contact de l'air, et les nouveaux produits se dissolvent dans la liqueur, tandis que le sulfide qui reste ne subit aucune altération et ne fait que diminuer de volume. Les huiles grasses et volatiles le dissolvent en petite quantité; la solution luit dans l'obscurité et répand de faibles fumées lorsqu'elle se trouve en contact avec l'air. Quand on fait digérer le sulfide avec l'hydrate potassique ou sodique, le phosphore est converti en acide phosphorique, tant aux dépens de l'alcali qu'aux dépens de l'eau, tandis que le radical métallique et l'hydrogène de l'eau se combinent avec le soufre; il se forme donc simultanément un phosphate alcalin, un sulfhydrate alcalin, et un polysulfure du radical de l'alcali, jusqu'à ce qu'il ne reste à la fin que du phosphore exempt de soufre, qui se solidifie par le refroidissement.

L'hyposulfide phosphoreux dissout, à l'aide de la chaleur, une nouvelle quantité de phosphore; mais, par le refroidissement, ce phosphore se dépose sous forme de cristaux réguliers, qui ont été décrits plus haut, à l'article *Phosphore*.

L'hyposulfide phosphoreux est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Phosphore. . . . .	79,592	4
Soufre. . . . .	20,408	1

Poids atomique = 985,735; formule = P<sup>2</sup>S.

*Hyposulfide phosphorique.* On l'obtient en faisant fondre 1 équivalent de phosphore avec 1 atome de soufre, et procédant à cet effet comme pour la préparation du sulfide précédent. La combinaison se trouble facilement, parce qu'il se forme, aux dépens de l'oxygène de l'air, une certaine quantité d'oxyde phosphorique. Cet oxyde recouvre la surface du liquide, et lorsqu'il pénètre dans le sulfide, il y reste longtemps en suspension; mais à la longue le liquide finit par devenir limpide. Le meilleur moyen pour l'avoir clair, consiste à le recueillir dans l'eau en le faisant écouler par un tube de verre effilé, sous la pression d'une haute colonne d'eau. On peut aussi envelopper de toile de lin l'extrémité d'un tube de verre, verser l'hyposulfide phosphorique dans le tube, faire arriver par-dessus un peu d'eau, et forcer le liquide, à l'aide d'un



piston convenable, à traverser la toile. Enfin, le sulfide s'éclaircit aussi quand on l'agite avec de l'ammoniaque; mais celle-ci réagit peu à peu sur sa composition.

L'hyposulfide phosphorique est un liquide transparent, jaune clair, peu coulant, qui réfracte fortement la lumière. Il a une odeur forte et repoussante, qui rappelle à la fois celle de l'acide phosphoreux et celle du chlorure de soufre. L'odeur d'acide phosphoreux provient de ce que cet acide prend naissance au contact de l'air. Dans une atmosphère exempte d'oxygène, l'hyposulfide phosphorique distille sans subir d'altération. A l'état gazeux, il est incolore. A un certain nombre de degrés au-dessous de zéro, il se prend en une masse incolore de petits cristaux entrelacés; mais il exige, pour cristalliser ainsi, une température plus basse que celle nécessaire à la solidification de l'hyposulfide précédent. A l'air, il répand des fumées, et dans l'obscurité il est lumineux. Il adhère fortement aux corps solides secs. Lorsqu'il s'en attache un peu aux doigts, on ne peut l'enlever ni par l'eau, ni par le savon, si la peau n'a pas été préalablement frottée avec de l'huile. A l'air, il s'enflamme facilement à une température peu élevée, et brûle avec une flamme brillante, semblable à celle du phosphore, et en répandant une fumée épaisse. Il ne s'enflamme pas spontanément lorsqu'on en fait tomber une goutte sur un corps solide; mais quand il est absorbé à l'air par un corps poreux, il ne tarde pas à s'échauffer et à prendre feu. Si l'on verse un peu d'hyposulfide phosphorique dans un verre de montre, qu'on mette ce verre sous une cloche, à côté d'un autre verre de montre contenant de l'eau, et qu'on place un petit morceau de bois sous le bord de la cloche, afin que l'air puisse s'y renouveler lentement, on voit la cloche se remplir de fumée. Insensiblement ses parois intérieures se recouvrent d'une rosée acide, et autour de l'hyposulfide phosphoreux s'assemble un liquide transparent. La rosée acide consiste, aussi bien que ce liquide, dans les deux verres de montre, en une solution d'acide phosphorique et d'acide sulfurique. Il résulte de là que l'hyposulfide phosphorique se vaporise dans l'air humide, et que ses éléments se convertissent, aux dépens de cet air, en acides aqueux, parce que ces acides, une fois formés, ne sont pas assez volatils pour se vaporiser; quand ils prennent naissance dans l'air, ils se déposent sur les corps environnants solides ou dans l'eau.

L'hyposulfide phosphorique se comporte tout autrement dans

l'air sec, qui se renouvelle lentement. Lorsque, par exemple, on l'abandonne à lui-même dans un tube de verre muni d'un bouchon qui ne ferme pas hermétiquement, on voit qu'il se dépose sous le bouchon une masse blanche, et que dans la partie vide du tube apparaissent des taches brunes qui augmentent peu à peu de volume; de sorte que la paroi intérieure du tube finit par se tapisser d'une couche brune d'une épaisseur croissante; au fond de l'hyposulfide se déposent des cristaux jaunes de persulfure, et insensiblement des portions de la masse brun jaunâtre gagnent le fond et y prennent la forme d'un liquide visqueux. Lorsque après deux à trois semaines on retire le bouchon, la masse blanche, qui est de l'acide phosphoreux, s'enflamme. On remplit de suite le tube d'eau et on abandonne la liqueur à elle-même pendant une demi-heure; la masse brune est alors décomposée, et on obtient un magma épais d'un jaune orange pâle, qui est formé d'acide phosphorique et d'acide sulfurique, et contient en suspension de l'hydrate phosphorique. Par le lavage avec une plus grande quantité d'eau, cet hydrate se dépose en abondance, mais la liqueur ne devient claire qu'après avoir été chauffée jusqu'à  $+ 80^{\circ}$ . A cette température, l'hydrate phosphorique se précipite entièrement, de sorte qu'on peut le recueillir sur un filtre, le laver et sécher. Lorsqu'il a été préparé avec soin, il ne contient point de soufre. La masse brune est une combinaison anhydre des acides phosphorique et sulfurique avec l'oxyde phosphorique. Elle est décomposée par l'eau. La majeure partie du soufre se sépare du sulfide sous la forme du persulfure cristallisé. Cette manière de préparer l'oxyde phosphorique est de beaucoup moins dispendieuse que celle indiquée page 537, et d'après laquelle on se sert, pour l'obtenir, de chlorure phosphoreux (1).

Lorsqu'on verse de l'hyposulfide phosphorique au fond d'un

(1) L'oxyde phosphorique peut aussi être préparé au moyen du phosphore pur. On remplit un flacon de gaz acide carbonique, on y jette une portion de phosphore bien desséché, on bouche le flacon, on fait fondre le phosphore, et on retourne le flacon, de manière que le phosphore fondu se répande sur les parois du flacon et y forme, en se solidifiant, un léger enduit. Après le refroidissement du flacon, on en retire le bouchon, et avant de le remettre, on place une bande de papier entre lui et le col du flacon. L'air remplace alors peu à peu l'acide carbonique, et après une ou plusieurs semaines, le phosphore se trouve converti en une masse rouge brunâtre, que l'eau divise en acide phosphorique, acide phosphoreux et hydrate phosphorique. Mais il se forme en même temps une certaine quantité de phosphore à l'état de la modification blanc de lait.

tube, qu'on bouche ce tube imparfaitement, de manière à permettre à l'air de s'y renouveler; qu'on le place ensuite sur un bain de sable et qu'on chauffe ce dernier, on voit que l'hyposulfide se couvre d'une masse blanche, spontanément inflammable, qui s'accroît considérablement, et qui consiste principalement en acide phosphoreux; phénomènes tout à fait semblables à ceux que présente le phosphore isolément.

Conservé dans un flacon rempli d'eau bouillie, l'hyposulfide phosphorique subit peu d'altération, et l'eau reste limpide. Cependant, lorsqu'on ouvre le flacon après quelques jours, on s'aperçoit que l'eau répand une odeur de sulfide hydrique, ce qui prouve que l'hyposulfide réagit lentement sur la composition de l'eau. Conservé sous de l'eau chargée d'air, dans un vase ouvert, l'hyposulfide abandonne du soufre, qui rend l'eau trouble. Mais cette décomposition s'opère avec tant de lenteur, qu'on peut conserver l'hyposulfide pendant des mois entiers, dans un vase ouvert, sans qu'il éprouve une perte notable. Il se comporte avec l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles, comme l'hyposulfide précédent.

L'hyposulfide phosphorique se vaporise dans le gaz nitrogène et dans le gaz hydrogène exempts de gaz oxygène; en même temps il devient lumineux. Si l'on chasse le gaz saturé d'hyposulfide phosphorique à travers un tube, dans l'air, il luit également et forme une légère flamme, visible même à la lumière faible du jour; cependant, on peut tenir le doigt près de cette flamme sans éprouver la moindre chaleur.

L'hyposulfide phosphorique est décomposé par la digestion avec les alcalis caustiques: il se forme du phosphate et du sulfhydrate alcalins, et un polysulfure du métal alcalin, qui tous sont dissous par la liqueur, de sorte qu'il ne reste que très-peu de phosphore exempt de soufre.

Lorsqu'on chauffe doucement ce sulfide, en présence d'un sulfure métallique, au milieu d'un gaz exempt d'oxygène, tel que le gaz hydrogène, les deux composés réagissent l'un sur l'autre; il se dégage beaucoup de chaleur, et une grande partie de l'hyposulfide phosphorique distille avec une violence qui tient de l'explosion. La combinaison produite est un hyposulfophosphate dans lequel, ainsi que nous allons le voir, l'hyposulfide phosphorique se trouve dans une autre modification isomérique.

Lorsqu'on fait digérer l'hyposulfide avec des solutions métalliques, ces dernières déposent lentement des sulfures qui contiennent des quantités variables d'hyposulfophosphate. Dans ce cas, le phosphore s'oxyde insensiblement aux dépens des sels métalliques, de sorte qu'on n'obtient jamais les mêmes résultats. Le phosphate qui se forme se dissout presque toujours dans l'acide abandonné par le sel métallique. Il est difficile d'obtenir toujours dans le même état les sels qui se précipitent, parce que, suivant la température et suivant le degré de concentration de la solution du sel métallique, des quantités variables de phosphore s'acidifient dans le précipité, aux dépens de l'oxyde métallique. Mais les sels ainsi produits renferment l'hyposulfide phosphorique dans une modification isomérique différente de celle obtenue par la voie sèche. Quand on opère sur des métaux faciles à réduire, par exemple sur des sels d'argent, il ne se précipite que des sulfures. Mais le cuivre donne déjà un précipité d'hyposulfophosphate. Avec la solution du chlorure cuivreux dans l'ammoniaque caustique, on obtient un précipité rouge foncé qui ressemble à l'oxyde cuivreux. Le sulfate cuivrique, mêlé avec de l'ammoniaque, de manière à donner une liqueur bleue, donne un précipité brun foncé. Le précipité produit dans le premier cas est un hyposulfophosphate de cuivre au *minimum* de sulfuration, tandis que le précipité obtenu dans le second cas est un hyposulfophosphate de cuivre au *maximum* de sulfuration. Ces sels deviennent acides à l'air, parce qu'il se forme de l'acide phosphorique aux dépens de l'air. On doit donc, après les avoir lavés, les comprimer rapidement entre des doubles de papier joseph, et les sécher dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique.

L'hyposulfide phosphorique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Phosphore.....	66,192	2
Soufre. ....	33,808	1

Poids atomique = 593,450; formule,  $\text{PS}$  ou  $\text{P}$ . Sa capacité de saturation est par conséquent telle, que la sulfobase renferme autant de soufre que le sulfide.

#### B. *Combinaisons du soufre avec le phosphore dans son état allotropique rouge.*

Lorsqu'on chauffe doucement les combinaisons précédentes

avec le sulfure d'un métal électropositif, ils éprouvent un changement, même quand ils ne se combinent pas avec le sulfure. Ils deviennent peu à peu rouges et prennent une forme solide, et dans cet état ils ne jouissent plus de la propriété de s'oxyder à l'air, à la température ordinaire, et de dégager du gaz sulfide hydrique, quand on les conserve sous l'eau. Même les hyposulfo-phosphates à sulfobases électropositives fortes déterminent, quand on les chauffe pendant longtemps avec l'hyposulfide phosphorique liquide, cette transformation en la modification rouge.

L'*hyposulfide phosphoreux rouge* se prépare de la manière suivante: On place dans un tube long de six à huit pouces une couche de carbonate sodique anhydre, de deux pouces d'épaisseur; on y verse, goutte à goutte, de l'hyposulfide phosphorique liquide, et quand le carbonate sodique en est légèrement imbibé, on ferme le tube avec un bouchon muni d'un tube de dégagement étroit. Tout étant ainsi disposé, on fait plonger le tube dans un bain de sable; le sable doit s'élever extérieurement un peu au-dessus du niveau du sel contenu dans le tube. On chauffe le bain de sable, de manière que l'eau contenue dans un vase placé à côté du tube se maintienne sans cesse en ébullition. En retirant le tube de temps à autre du sable, on voit que la masse jaunit d'abord sans fondre, et qu'elle prend ensuite, au fond, une couleur rouge qui s'étend de plus en plus et augmente en même temps d'intensité. Au-dessus de la masse saline se dépose, sur le tube, un sublimé spontanément inflammable d'acide phosphoreux, formé aux dépens de l'air du tube et de l'air qui se renouvelle insensiblement à travers le tube de dégagement. Lorsqu'on voit que la couleur rouge ne s'étend pas davantage, on retire le tube du bain de sable et on le laisse refroidir. Dès qu'il est parfaitement froid, on raye le tube avec une lime, à une ou deux lignes au-dessous de la limite supérieure de la couleur rouge, on rompt le tube en ce point, et on jette les bouts de suite dans des verres pleins d'eau, parce que les surfaces de la masse saline s'enflammeraient au moment même du contact de l'air. L'eau dissout du sulfophosphite de sodium et du phosphate et du carbonate sodiques, tandis qu'il reste une poudre rouge que l'on lave bien à l'eau froide, préalablement purgée d'air par l'ébullition, et que l'on laisse sécher dans le filtre, en plaçant celui-ci sur du papier joseph. Si on desséchait cette poudre dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sul-

farique, elle s'enflammerait lorsqu'on ferait arriver l'air, et si on la desséchait dans l'air, également au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, elle pourrait s'enflammer sous l'influence de la chaleur produite par la condensation rapide du gaz aqueux, au moment où on la retirerait de dessous la cloche. Si elle contenait la plus petite portion d'hyposulfide phosphorique liquide non altéré, il serait impossible de la dessécher sans qu'elle s'enflammât. La poudre ainsi obtenue est l'hyposulfide phosphoreux.

Ce corps est doué des propriétés suivantes : Sa couleur, qui est belle et d'un rouge de cinabre intense, ressemble beaucoup à celle de l'oxyde phosphorique préparé par la voie sèche, mais elle est plus pure.

Il est toujours à l'état de poudre, et offre sous le microscope composé des surfaces anguleuses et brillantes, indices d'une texture cristalline ; mais les grains les plus petits sont encore opaques. Il n'a ni odeur ni saveur. Chauffé dans un petit appareil distillatoire rempli de gaz hydrogène, il se volatilise sans entrer en fusion. En même temps il prend une teinte plus foncée, et finit par devenir noir ou d'un brun noirâtre ; mais par le refroidissement il reprend sa couleur primitive. Pendant qu'on le chauffe, il diminue continuellement de volume, tandis que dans le récipient il se condense un liquide incolore qui est l'hyposulfide phosphoreux liquide. Il résulte de là, qu'en se réduisant à l'état de gaz, il a passé de la modification rouge à la modification ordinaire ; mais ce changement ne s'opère qu'à une température qui dépasse le point d'ébullition de cette dernière modification. L'acide nitrique pur de 1,22 densité est d'abord sans action sur lui, mais après un laps de temps plus ou moins long, l'hyposulfide se dissout tout à coup avec une extrême violence. L'acide nitrique moins concentré ne l'attaque que lorsqu'on chauffe le mélange.

L'hyposulfide phosphoreux rouge se combine avec les sulfobases, et imite en cela la manière dont se comporte l'oxyde phosphorique avec les oxybases ; dans les composés qui en résultent, l'hyposulfide et la sulfobase renferment la même quantité de soufre.

La formation de l'hyposulfide phosphoreux s'explique de la manière suivante : Par l'action de la chaleur sur le mélange, il se produit du sulfophosphite sodique et de l'hyposulfide phosphoreux. Si la quantité d'hyposulfide phosphorique est trop petite, on

obtient du phosphore, et lorsqu'elle est trop grande, il se forme d'autres combinaisons rouges qui contiennent moins de phosphore. Il est donc nécessaire que la quantité d'hyposulfide phosphorique soit limitée, et surtout que ce corps ne soit pas mis en excès. L'acide phosphoreux qui se dépose sur la masse saline, est produit en majeure partie par du phosphore auquel manque du soufre avec lequel il puisse se combiner; ce phosphore se volatilise à une température à laquelle l'hyposulfide rouge se conserve très-bien. Si, pendant la préparation, la température s'élève (ce qui ne saurait avoir lieu avec un bain de sable ordinaire), la masse noircit, sans entrer en fusion; le phosphore réduit l'acide carbonique, et l'on obtient un charbon chargé de phosphore, et mêlé de phosphate et de métaphosphate sodiques, ainsi que du persulfure de sodium, comme je le ferai voir, à l'article *Sels*, en parlant du sulfophosphite sodique.

*Hyposulfide phosphorique rouge.* Le meilleur procédé pour obtenir ce corps, est le suivant: On précipite un sel manganoux par le sulfure ou le sulfhydrate ammoniac, opération qui est accompagnée d'un dégagement abondant de sulfure hydrique. Le précipité rouge pâle est bien lavé, séché et doucement chauffé dans un courant de gaz sulfure hydrique; quand il ne s'en dégage plus ni de l'eau ni du soufre, on le laisse refroidir au milieu du courant de sulfure hydrique, que l'on chasse ensuite par de l'air sec. De cette manière, on obtient du sulfure manganoux en grumeaux poreux. Le sulfure manganoux préparé par la voie sèche est trop compacte pour pouvoir servir dans cette expérience. On souffle alors à un tube de verre trois boules, distantes l'une de l'autre d'un demi-pouce, et on place le sulfure manganoux dans celle du milieu. A l'aide d'une pipette, on verse de l'hyposulfide phosphorique liquide sur le sulfure, de manière à l'humecter dans toute sa masse. D'un autre côté, on a monté d'avance un appareil propre à dégager du gaz hydrogène; et en se dégageant, le gaz traverse un tube chargé de chlorure calcique. On fait communiquer cet appareil avec une des extrémités du tube contenant le sulfure manganoux, et on chasse l'air de ce tube, le plus promptement possible, par un courant de gaz hydrogène. Tout étant ainsi disposé, on chauffe très-doucement la boule du milieu, à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin. L'hyposulfide phosphorique se combine alors avec le sulfure manganoux, et il se dégage tant de chaleur, que

l'excès d'hyposulfide est chassé avec une violence presque égale dans les deux boules placées à côté de celle du milieu. Ensuite, cet hyposulfide passe, au milieu du courant de gaz hydrogène, de la boule placée le plus près du tube de chlorure calcique dans la boule du milieu, et de celle-ci dans la dernière. Quand les deux premières boules n'offrent plus aucune trace d'hyposulfide phosphorique condensé, on laisse refroidir l'appareil, en continuant toujours d'y faire passer un courant de gaz hydrogène. Cette opération exige une chaleur très-moderée. Une lampe à esprit-de-vin, dont la mèche cylindrique s'élève à peine assez pour que la flamme forme un anneau bleu, doit être tenue à une distance de deux pouces de la boule; souvent même la chaleur ainsi produite est déjà trop forte. La combinaison qui se produit est d'un vert jaunâtre, et quand la température s'élève trop, on voit sur-le-champ apparaître, au fond de la boule, la couleur verte plus foncée du sulfure manganéux. On laisse alors refroidir la boule, afin que l'hyposulfide phosphorique qui reste soit absorbé et entre de nouveau en combinaison avec le sulfure, quand on chauffe. L'opération qui consiste à distiller l'excès d'hyposulfide phosphorique d'une boule dans l'autre, exige beaucoup de temps; et pendant qu'on l'exécute, on voit paraître, tant sur le produit que sur les parois intérieures du verre, des taches rouges de sulfure de phosphore nouvellement formées: le produit vert jaunâtre est de l'hyposulfophosphate manganéux. On le retire du tube, on enlève les taches rouges qui se trouvent seulement à la surface, et on y verse de l'acide chlorhydrique, qui dissout le sulfure manganéux avec dégagement de gaz sulfide hydrique, et laisse une poudre orange, exempte de sulfure manganéux. Cette poudre est bien lavée et séchée à l'air ou à l'aide de l'acide sulfurique. C'est de l'hyposulfide phosphorique.

Quand il est parfaitement sec, ce composé a une belle couleur orange pur, dans laquelle le jaune prédomine. Il ressemble tellement à l'oxyde phosphorique préparé par la voie humide, qu'il n'est pas possible de l'en distinguer par l'aspect, si ce n'est en ce que la couleur de l'hyposulfide est plus pure. Il n'a ni odeur ni saveur, et ne s'altère ni à l'air ni dans l'eau. Par la distillation sèche, il se transforme en hyposulfide phosphorique liquide, sans entrer d'abord en fusion. Par l'action de la chaleur, sa couleur devient d'abord foncée, puis noire; mais pendant le refroidissement, il reprend la couleur primitive. A l'air, il ne s'enflamme



qu'à une température voisine de  $+ 100^{\circ}$ , et brûle avec une flamme très-éclairante, analogue à celle du phosphore, et en répandant une forte fumée. Introduit dans une solution concentrée de potasse caustique, il laisse dégager, tant que l'alcali est en excès, du gaz phosphure hydrique non spontanément inflammable; en même temps, l'alcali dissout de l'acide phosphorique et du sulfide phosphoreux, mais difficilement et en très-petite quantité. A l'aide de la chaleur, au contraire, l'hyposulfide phosphorique se dissout, en donnant les mêmes produits que l'hyposulfide phosphorique liquide. L'ammoniaque caustique ne le dissout que très-difficilement. La solution est fortement colorée en jaune, et donne par l'évaporation spontanée une masse jaune, molle, demi-transparente, qui, traitée par l'eau, laisse un peu d'hyposulfide phosphorique jaune foncé et pulvérulent, tandis qu'une autre partie se redissout, et peut ensuite être précipitée par un acide. Dans ce cas, il se forme un peu d'hypophosphite ammonique, et un corps peu soluble dans la liqueur. Ce corps est composé de sulfure ammonique et d'hyposulfide phosphorique, et contient peut-être un excès de ce dernier qui se dissout, quand on lave la matière non dissoute, et laisse un faible résidu d'hyposulfide phosphorique contenant de l'ammoniaque. Les acides précipitent l'hyposulfide phosphorique de ces dissolutions sous la forme de flocons jaunes, qui après le refroidissement sont d'un jaune foncé.

*Combinaison de l'hyposulfide phosphoreux avec l'hyposulfide phosphorique.* On prépare du sulfure de zinc par le procédé indiqué pour la préparation du sulfure manganéux, et on le traite comme ce dernier par l'hyposulfide phosphorique. Dans ce cas, il suffit d'avoir un tube à deux boules, parce que la combinaison s'opère sans qu'il se dégage beaucoup de chaleur. Le sulfure de zinc devient d'abord jaune, puis quand on continue de le chauffer jusqu'à ce que la première boule ne renferme plus d'hyposulfide phosphorique condensé liquide, il prend une belle couleur rouge, semblable à celle du minium (oxyde de plomb). Le produit de la distillation contient moins de phosphore que l'hyposulfide phosphorique, et dépose des cristaux qui n'ont pas été examinés, mais qui consistent probablement en sulfide phosphorique. La combinaison ainsi obtenue est rouge dans toute sa masse, et donne une poudre d'un beau rouge de minium. Si on chauffe cette combinaison très-peu au delà du degré où elle a pris naissance,

828 COMBINAISON DE L'HYPOSULFIDE PHOSPHOREUX.

elle prend dans le vase distillatoire une couleur blanche, tandis qu'un sulfure de phosphore liquide passe à la distillation.

Lorsqu'on traite cette combinaison par l'acide chlorhydrique concentré, le sulfure de zinc se dissout avec dégagement de gaz sulfide hydrique, et il reste à la fin une masse rouge. Si la matière soumise à l'action de l'acide a été employée à l'état de fragments, cette masse conserve la forme des fragments; du reste, elle est très-légère, se soulève fréquemment et s'attache aux parois du verre, d'où il est difficile de la faire retomber dans le liquide. Après avoir été lavée, elle peut être desséchée au moyen de l'acide sulfurique, ou simplement à l'air. Elle est composée d'hyposulfide phosphoreux et d'hyposulfide phosphorique. A la première réaction qu'exerce ce dernier sur le sulfure de zinc, il se forme de l'hyposulfophosphate zincique jaune, et ce sulfosel se transforme, sous l'influence prolongée d'une douce chaleur et par l'action de l'hyposulfide phosphorique, en une combinaison de 1 atome d'hyposulfophosphate zincique avec 1 atome de sulfure zincique, saturé par 1 atome d'hyposulfide phosphoreux. De là vient que le produit de la distillation jouit de la propriété de donner des cristaux de sulfide phosphorique.

La combinaison, mise en liberté par l'acide chlorhydrique, se présente sous forme d'une masse couleur rouge de minium. Elle n'a ni odeur, ni saveur, et ne s'altère point à l'air. Soumise à la distillation sèche, elle se transforme en une combinaison liquide correspondante. Elle s'enflamme bien au dessous de + 100°, et brûle avec une flamme brillante comme celle du phosphore et en répandant une épaisse fumée. Elle se dissout dans l'hyposulfide phosphorique bouillant, et donne ainsi une solution rouge; après la distillation de l'hyposulfide, elle reste sous forme d'un gâteau rouge foncé, un peu mou, et susceptible d'être rayé par l'ongle. D'après mon analyse, elle est composée de :

	Centièmes.	Atomes.
Phosphore.....	74,52	6
Soufre.....	25,48	2

ou

Hyposulfide phosphoreux.	62,42	1
Hyposulfide phosphorique.	37,58	1

Poids atomique = 2756,04; formule = P<sup>2</sup>S + PS. La combinaison zincique qui sert à la produire est composée de ZnPS

+  $Zn\overset{2}{P}$ , lorsqu'elle ne contient point de sulfure zincique libre.

L'existence de ce corps et sa transformation en une combinaison liquide prouvent qu'il existe aussi sous la modification précédente; mais on ne peut pas démontrer par l'expérience l'existence de cette modification, parce qu'on ne parvient pas à la débarrasser de l'hyposulfide phosphoreux ou phosphorique qui s'y trouve mêlé.

En comparant les combinaisons rouges qui viennent d'être décrites avec les combinaisons liquides correspondantes, et ces deux espèces de combinaisons avec le phosphore, tant à l'état ordinaire qu'à l'état allotropique rouge, on trouvera que l'opinion émise plus haut sur les combinaisons du phosphore, acquiert un haut degré de certitude. D'après cette opinion, le phosphore existe dans les unes à l'état ordinaire, dans les autres à l'état rouge, et ces modifications isomériques dépendent des états allotropiques différents dans lesquels se trouve le radical, conformément à ce que j'ai dit, page 21 à 22, sur l'allotropie en général. Mais ici il nous est permis de reconnaître avec quelque certitude dans lequel des deux états allotropiques se trouve le radical contenu dans la combinaison. Aucun autre corps élémentaire ne nous a offert jusqu'à présent cette facilité.

En partant du résultat acquis, nous arrivons à déterminer avec beaucoup de probabilité dans quel état allotropique se trouve le phosphore dans les combinaisons isomériques qu'il forme avec d'autres corps. Ainsi l'oxyde phosphorique obtenu par la voie sèche, c'est-à-dire, comme un produit secondaire de la combustion du phosphore, ressemble parfaitement à l'hyposulfide rouge sous le rapport de la couleur. L'oxyde, au contraire, qui prend naissance à la température ordinaire de l'air, est d'un jaune orangé pâle. Quoique la couleur ne puisse plus nous guider pour porter un jugement sur les deux modifications de l'acide phosphorique, il est aisé de voir, d'après ce qui précède, que le radical de l'acide phosphorique est du phosphore rouge, tandis que l'acide phosphorique ordinaire contient du phosphore à l'état ordinaire. Des deux phosphures hydriques, l'un est spontanément inflammable, tandis que l'autre ne l'est pas; la plus grande oxydabilité de l'un démontre qu'il contient du phosphore à l'état ordinaire, d'où il suit que l'autre renferme du phosphore rouge. Un autre fait qui vient à l'appui de cette assertion, est que

le phosphore hydrique spontanément inflammable passe à l'état de gaz non spontanément inflammable, quand on l'expose à l'action directe de la lumière solaire, tout comme le phosphore ordinaire passe sous la même influence à la modification rouge. L'action du soleil produit donc, dans les deux cas, le même effet. — Des deux phosphures de nitrogène isomériques, découverts par *H. Rose*, l'un est produit quand on évite avec soin toute élévation de température, tandis que l'autre prend naissance à l'aide de la chaleur. (*Voy.* p. 204.) Le premier est blanc, et conserve cette couleur quand on le chauffe; le second est noir ou d'un brun noirâtre, et quand on le chauffe, il devient blanc ou d'un blanc jaunâtre; mais il reprend, par le refroidissement, la couleur primitive. Quoique les combinaisons du phosphore avec le soufre, qui renferment du phosphore rouge, subissent un changement de couleur dans le sens inverse, on est conduit à penser que la dernière modification du phosphore de nitrogène contient du phosphore à l'état allotropique rouge.

*Sulfide phosphoreux.* Ce corps a été découvert par *Sérullas*. En soumettant du chlorure phosphoreux à l'action du sulfure hydrique, il obtint de l'acide chlorhydrique et du sulfure phosphoreux. Mais il n'examina pas davantage ce corps.

On peut aussi le préparer par d'autres procédés. On mêle l'hyposulfure phosphorique rouge avec la quantité de soufre nécessaire pour produire du sulfure phosphoreux, et on chauffe le mélange dans une petite cornue. Au moment où la combinaison s'opère, il se dégage tant de chaleur, qu'une petite portion de la masse est volatilisée avec violence. Ensuite la masse se fond uniformément, et finit par se sublimer sous la forme d'une substance jaune citrin pâle, non cristalline et transparente. Si l'on interrompt la distillation avant que tout soit volatilisé, la partie non sublimée est rougeâtre. Mais après le refroidissement on n'y découvre d'autre différence que celle de la couleur. Le gaz est peu coloré.

On peut aussi se procurer ce sulfure, en mêlant intimement un poids atomique d'hyposulfure phosphorique manganésif avec 2 poids atomiques de soufre, et chauffant le mélange dans une petite cornue, dans une atmosphère exempte d'oxygène, jusqu'à ce qu'il ne reste que du sulfure manganésif. Le sulfure phosphoreux se trouve alors sublimé. — Si l'on prend un hyposulfure phosphorique

dont la sulfobase n'abandonne pas si facilement l'hyposulfide phosphorique, par exemple, l'hyposulfophosphate argentique, la moitié du sulfide phosphoreux se sublime, tandis que l'autre moitié donne du sulfophosphite argentique neutre. Cette réaction est fondée sur ce que 1 atome de sulfobase est saturé par 1 atome d'hyposulfide phosphorique, tandis que 1 atome de sulfide phosphoreux exige pour sa saturation 2 atomes de sulfobase, d'où résulte que 2 atomes d'hyposulfophosphate produisent 1 atome de sulfophosphite et 1 atome de sulfide phosphoreux.

Le sulfide phosphoreux est d'un jaune pâle. Après avoir été sublimé ou fondu, il reste longtemps mou comme  $S_7$ , et ne devient opaque qu'en durcissant. Il se sublime à une température moins élevée que le soufre. Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme jaune blanchâtre, et en répandant une épaisse fumée. A l'air humide, il se décompose rapidement, en prenant une couleur blanche et devenant acide par de l'acide phosphorique qui s'y trouve mêlé; si on le place alors sur la langue, on trouve qu'il a une saveur hépatique et amère. La décomposition à l'air s'opère très-rapidement, de sorte qu'il faut, pour le conserver, le mettre dans des vases hermétiquement fermés. Le sulfide non sublimé, rougeâtre, est dans le même cas.

Le sulfide phosphoreux est rapidement dissous par les alcalis caustiques et par l'ammoniaque. La solution est d'un jaune pâle; les acides y font naître un précipité presque blanc, léger et floconneux, qui se dépose lentement et paraît d'un jaune pâle, quand il s'est ramassé. Ce précipité peut être lavé et séché. Dans cet état, le sulfide est moins rapidement décomposé à l'air que lorsqu'il a été fondu ou sublimé. Je dois laisser indécié si cette différence tient à ce qu'il a subi, sous l'influence de l'alcali, une modification isomérique. — Le sulfide phosphoreux se dissout assez facilement et à froid dans les carbonates potassique et sodique; mais il se dépose en même temps du soufre, preuve que le sulfide phosphoreux a subi une décomposition.

Le sulfide phosphoreux est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Phosphore.....	39,394	2
Soufre.....	60,606	3

Poids atomique =  $99^5,78$ ; formule,  $PS^3$  ou  $\overset{17}{P}$ . 1 atome de ce

sulfide est saturé par 2 atomes de sulfobase, comme 1 atome d'acide phosphoreux est saturé par 2 atomes d'oxybase.

*Sulfide phosphorique.* Ce composé prend naissance quand le phosphore et le soufre se combinent avec explosion et dégagement de lumière; il se dépose alors, sous la forme d'un léger enduit jaune pâle et transparent, sur les corps par lesquels il est refroidi. Mais ce mode de préparation n'est pas applicable.

On l'obtient très-facilement par le procédé qui sert à préparer le sulfide phosphoreux, c'est-à-dire en mêlant 1 poids atomique d'hyposulfide phosphorique solide avec 4 poids atomiques de soufre, et chauffant le mélange dans une atmosphère exempte d'oxygène, jusqu'à ce que les deux corps s'unissent. La combinaison est accompagnée d'un dégagement subit de chaleur, par lequel une portion de matière est rapidement sublimée; mais il n'y a ni explosion, ni dégagement de lumière. On peut encore obtenir ce sulfide avec la plus grande facilité, en mêlant de l'hyposulfophosphite manganoux avec 4 poids atomiques de soufre, et chauffant le tout; le sulfide se sublime alors à une douce chaleur, en laissant pour résidu du sulfure manganoux. L'hyposulfophosphite argentique donne, avec 4 atomes de soufre, du sulfophosphate argentique, tandis que la moitié du sulfide phosphorique se sublime.

Le sulfide phosphorique est d'un jaune pâle comme le sulfide phosphoreux, mais il cristallise. Lorsqu'on le sublime très-lentement, et de manière à ce qu'il puisse donner des cristaux isolés, on trouve que ceux-ci sont transparents et si peu colorés en jaune qu'ils paraissent incolores lorsqu'ils sont minces. Les faces sont fortement striées. Lorsqu'on distille le sulfide phosphorique liquide, il prend, en se solidifiant, la forme cristalline, et se détache alors facilement du verre. Solidifié par un refroidissement subit, il ne cristallise pas, et se présente sous forme d'une masse tantôt jaune pâle et transparente, tantôt blanchâtre et opaque. Tel qu'on l'obtient au moyen de l'hyposulfide phosphorique solide, par voie de fusion, il ne cristallise, par le refroidissement, qu'après avoir été sublimé. Fondu et chauffé au point d'ébullition, il a une couleur plus foncée, semblable à celle du soufre. Il bout à une température plus élevée que le soufre, et à l'état gazeux il a une couleur jaune moins intense que celle du soufre gazeiforme. Chauffé à l'air libre, il s'enflamme et brûle avec une flamme phosphorée pâle

et en répandant beaucoup de fumée. Par l'air humide, il est décomposé presque aussi facilement que le sulfide phosphoreux, et transformé en une masse de soufre blanc, imbibée d'acide phosphorique liquide. Il se dissout dans les alcalis caustiques et l'ammoniaque, à peu près comme un sel déliquescent se dissout dans l'eau. La solution est d'un jaune pâle; les acides y produisent un dépôt de soufre et un dégagement abondant de gaz sulfide hydrique. Selon toute apparence, aucun sulfophosphate alcalin ne peut exister en contact avec l'eau. Les carbonates potassique et sodique ne le dissolvent que lentement à froid, et en produisant un dépôt abondant de flocons de soufre. Lorsqu'on chauffe la liqueur jusqu'à environ  $+ 60^{\circ}$ , la solution s'opère violemment et avec dégagement de gaz acide carbonique inodore; dans ce cas, il ne se dépose point de soufre. Portée à l'ébullition, la liqueur dégage à la fois du gaz acide carbonique et du gaz sulfide hydrique.

Le sulfide phosphorique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Phosphore.....	28,06 .....	2
Soufre.....	71,94 .....	5

Poids atomique, 1398,11; formule,  $PS^5$  ou  $P^{\frac{5}{2}}$ . 1 atome de sulfide phosphorique sature 2 atomes de sulfobase, comme 1 atome d'acide phosphorique sature 2 atomes d'oxybase.

Lorsqu'on chauffe l'hyposulfide phosphorique liquide dans un courant de gaz sulfide hydrique sec, il se fait une légère explosion sans dégagement de lumière, et l'hyposulfide phosphorique est violemment projeté. Si, après avoir soufflé trois boules à un tube de verre, et introduit un peu d'hyposulfide phosphorique dans la boule du milieu, on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers le tube et qu'on chauffe l'hyposulfide, dès que tout l'air est chassé, on trouve que la majeure partie de l'hyposulfide est projetée dans les deux autres boules. On chauffe alors la portion qui s'est déposée dans la boule la plus voisine de l'appareil de dégagement, ce qui peut encore occasionner une légère explosion, et on la fait distiller au milieu du courant du gaz sulfide hydrique, dans la boule du milieu. De la même manière on cherche à ramener dans la boule du milieu la portion de matière lancée dans la troisième boule. Enfin, on y fait tout repasser par la distillation, et sans qu'il se fasse aucune explosion. Pendant cette distillation, la matière qui reste devient d'un jaune de plus

en plus foncé, à mesure que la quantité de l'hyposulfide phosphorique qui distille augmente, et le résidu cristallise si on le laisse refroidir. Tout ayant été conduit par la distillation dans la dernière boule, on y trouve un liquide très-pâle, qui donne, en se solidifiant, des paillettes de sulfide phosphorique d'un jaune très-pâle ou presque incolore. Mais ces cristaux sont en très-faible quantité. La majeure partie de la masse consiste en une solution de sulfide phosphorique dans l'hyposulfide phosphorique; ce dernier peut être séparé par la compression des paillettes cristallisées. — Il résulte de cette expérience, que l'hyposulfide phosphorique prend un peu de soufre au sulfide hydrique, et que le sulfide phosphorique est soluble dans l'hyposulfide phosphorique, et cristallise par le refroidissement de la solution saturée à chaud.

Lorsqu'on fait passer du gaz sulfide hydrique sec sur du chlorure phosphorique cristallisé, il se forme du gaz acide chlorhydrique, mais on n'obtient point de sulfide phosphorique. Le chlorure phosphorique se transforme insensiblement en un liquide incolore qui a une odeur d'abord aromatique, puis âcre, et qui provoque l'éternument. Ce liquide est décomposé très-lentement par l'eau, et avec dégagement de gaz sulfide hydrique. Il se dissout facilement dans l'alcool même étendu. Lorsqu'on mêle cette solution avec une solution de nitrate cuivrique dans l'ammoniaque caustique, on obtient un abondant précipité brun qui est du sous-sulfophosphate cuivrique =  $\text{Cu}^4\text{P}$ , et la liqueur renferme de l'acide phosphorique; mais elle est exempte d'acide sulfurique et d'acide phosphoreux.

Ce composé a été analysé par *Sérullas*, et il résulte de cette analyse, qu'il est formé de 1 atome de chlorure phosphorique et de 2 atomes de chlorure sulfurique =  $\text{PCl} + 2 \text{SGl}$ .

*Persulfure de phosphore.* Lorsqu'on dissout un peu de soufre à l'aide de la chaleur dans l'hyposulfide phosphorique liquide, on obtient, par le refroidissement, du persulfure sous forme de cristaux très-réguliers et semblables aux cristaux de soufre. Lorsqu'on fait fondre, à une température qui ne passe pas  $100^\circ$ , un mélange de 1 poids atomique d'hyposulfide phosphorique avec 2 ou avec 4 poids atomiques de soufre, on n'obtient jamais autre chose (ainsi que je l'ai déjà dit) que ces mêmes cristaux de persulfure, qui se déposent dans l'eau mère d'hyposulfide phosphorique. Quand on a employé une quantité de soufre égale à 4 poids ato-



miques, le tout se prend en masse par le refroidissement; mais, en inclinant le vase, on voit l'hyposulfide s'écouler goutte à goutte des cristaux de persulfure. Si, pendant la fusion, la température s'élève à plusieurs degrés au-dessus de  $+100^{\circ}$ , la masse fait explosion, et il se forme du sulfide phosphorique. L'explosion a le plus de violence quand on a employé 1 poids atomique d'hyposulfide phosphorique pour 4 poids atomiques de soufre. Quand la proportion du soufre est plus grande, l'excès reste à l'état de  $S_7$ , et conserve longtemps de la mollesse et de la viscosité. Les combinaisons  $P+3 S$  et  $P+5 S$  ne prennent donc jamais naissance sans qu'il y ait simultanément un fort dégagement de chaleur, un phénomène de combustion. Comme ce phénomène est beaucoup plus faible quand on opère sur les modifications rouges, on pourrait en conclure que la transition d'un état allotropique à l'autre contribue à cette vive réaction, toutes les fois que le produit de la combustion se présente dans une modification isomérique telle, qu'on aurait lieu d'y supposer la présence du phosphore rouge. Mais la facilité avec laquelle ces combinaisons s'oxydent à l'air paraît contredire cette hypothèse.

Le persulfure s'obtient le plus régulièrement cristallisé, lorsque, après avoir dissous, au bain-marie, 1 poids atomique de soufre dans 1 poids atomique d'hyposulfide phosphorique liquide, on laisse refroidir le vase bien fermé au milieu du bain d'eau. On obtient alors des cristaux peu nombreux mais volumineux, qui sont jaunes et brillants, et ont souvent de nombreuses facettes, comme les cristaux de soufre naturel. Quelques-uns sont clivables dans le sens des lames. Ils sont imbibés d'hyposulfide phosphorique qui y adhère opiniâtrément, et auquel la cassure récente des cristaux doit la propriété de répandre de faibles fumées à l'air. Pour en débarrasser les cristaux, il faut les dessécher, les réduire en morceaux, et les placer sur des doubles de papier joseph, sous une cloche de verre, à côté d'une petite capsule contenant de l'eau. Sous le bord de la cloche, on pose un petit morceau de bois, pour permettre à l'air de se renouveler. Il se passe beaucoup de temps avant que tout l'hyposulfide phosphorique soit transformé de cette manière en acide phosphorique, en acide sulfurique et en persulfure. Mais, tôt ou tard, l'odeur d'hyposulfide phosphorique disparaît. On enlève alors les cristaux, on les lave et on les dessèche à l'aide de l'acide sulfurique. Dans cet état, on peut

les laisser longtemps à l'air, sans que les facettes cristallines perdent leur éclat ; cependant, après avoir été longtemps exposés à l'air, ils rougissent le papier de tournesol humide, sur lequel on les place. Dans un flacon bouché, rempli d'air sec, ils se conservent sans subir d'altération. Ils fondent à peu près à la température où le soufre entre en fusion, et distillent ensuite, sans qu'il s'en dégage de l'hyposulfide phosphorique. Le produit de la distillation ne cristallise pas, et conserve sa mollesse longtemps après le refroidissement. Si le persulfure, soumis à la distillation, n'est pas parfaitement exempt d'hyposulfide phosphoreux, il se fait, quand on le chauffe, une explosion due à la formation d'une certaine quantité de sulfide phosphorique. Cependant, cette explosion n'est pas assez violente pour briser le vase, à moins que la portion d'hyposulfide phosphorique retenue par le persulfure ne soit considérable. Mais lorsque le col de la cornue a été simplement introduit dans le récipient, et sans y avoir été assujetti, la cornue est ordinairement lancée à plusieurs pieds de distance.

Le persulfure de phosphore se dissout dans les alcalis caustiques, et produit alors des phénomènes semblables à ceux qui résulteraient d'un mélange d'hyposulfide phosphorique et de soufre. On obtient du phosphate et de l'hyposulfite potassiques, et, en outre, du persulfure de potassium.—Par la fusion à une douce chaleur, le persulfure de phosphore se mêle avec une plus grande quantité de soufre.—D'après plusieurs analyses auxquelles j'ai soumis le persulfure de phosphore exempt d'hyposulfide phosphorique, il est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Phosphore.....	13,979	2
Soufre.....	86,021	12

Poids atomique = 2806,26; formule = P + 12 S. D'après l'analyse de Dupré indiquée page 206, il serait composé de P + 6S; mais c'est une erreur.—Comme il était possible que le persulfure analysé par moi eût perdu une bonne partie de son phosphore par le contact prolongé avec un air humide, je soumis à l'analyse un seul cristal assez volumineux. Il pesait un peu plus qu'un demi-gramme, et avait été, pour ce but, retiré de l'eau mère, et essuyé aussi bien que possible avec un linge. Il contenait près de 85 pour cent de soufre.—Les sulfures qui renferment un aussi grand nombre d'atomes de soufre sont assez rares. Cepen-

dant l'arsenic, qui imite en tout point le phosphore à l'état allotropique ordinaire, nous offrira l'exemple d'un sulfure contenant encore plus de soufre, c'est-à-dire, 18 atomes.

#### 4. Sulfide carbonique.

Ce corps a été découvert par *Lampadius*. Il l'obtint accidentellement en distillant une pyrite sulfurée avec du charbon; mais il ne put le reproduire. Plus tard, *Clément* et *Desormes* le découvrirent de nouveau, et indiquèrent en même temps le moyen de le préparer. Ils trouvèrent que ce corps était composé de soufre et de carbone. *Berthollet* fils chercha à démontrer qu'il ne contenait point de carbone, mais qu'il était composé de soufre et d'hydrogène; et plusieurs chimistes admirèrent que c'était un persulfure d'hydrogène. *Cluzel* essaya de prouver que le sulfide carbonique contenait de l'hydrogène, du carbone, du nitrogène et du soufre; que ce soufre était dans un état tel, qu'il donnait plus d'acide sulfurique que le soufre ordinaire, et que ce dernier était un oxyde du radical du soufre, contenu dans le sulfide carbonique. Enfin, *Berthollet* père, *Vauquelin* et *Thenard* démontrèrent que le sulfide carbonique ne contenait point d'hydrogène, mais qu'il était formé de soufre et de carbone; et ces résultats se trouvèrent confirmés par quelques expériences que j'entrepris moi-même de concert avec *Marcel* à Londres.

On ne peut pas obtenir cette combinaison en exposant un mélange de soufre et de charbon à une température élevée, parce que le soufre se volatilise à une chaleur moindre que celle qui est nécessaire pour la produire. Il faut donc faire arriver des vapeurs de soufre sur du charbon en ignition. Le procédé à l'aide duquel on obtient le plus facilement le sulfide carbonique, consiste à prendre un tube de porcelaine plein de charbon, qui, avant l'opération, a été exposé à l'action de la chaleur rouge, et à le placer dans un fourneau, en l'inclinant un peu, comme on le voit pl. I, fig. 16. La partie plus élevée A du tube de porcelaine est garnie d'un bouchon, et à l'orifice inférieur B on adapte un large tube de verre qui va plonger dans un flacon rempli d'eau. Le tube E est destiné au dégagement des gaz non coercibles, dans lesquels le gaz sulfide hydrique prédomine.

Quand le tube de porcelaine chargé de charbon est bien rouge, on introduit du soufre par le bout supérieur, que l'on rebouche

ensuite. Le soufre fond, se convertit en gaz, passe sous cette forme à travers le charbon rouge, et se combine à lui, de manière à donner du sulfide carbonique qui se rassemble sous l'eau du flacon D. Dès qu'il ne distille plus de sulfide carbonique, on glisse un autre morceau de soufre dans le tube, en continuant de même. Il faut avoir soin que le soufre passe constamment en excès à travers le tube; mais cet excès ne doit pas être assez considérable pour qu'une grande quantité de soufre passe à travers le tube de porcelaine, sans s'être uni au carbone; car ce soufre se condenserait dans le tube de verre et l'obstruerait. C'est là un point important, et qui rend l'opération difficile. Les tubes de porcelaine sont sujets à éclater dans l'endroit où l'on introduit le soufre. C'est pourquoi L. Gmelin a conseillé de les remplacer par des tubes en fonte. Ceux-ci supportent très-bien l'opération, et peuvent servir longtemps : seulement il ne faut pas que la chaleur soit par trop forte.

L'opération réussit encore quand on volatilise du soufre dans une cornue adaptée au tube de porcelaine, et qu'on le fait passer à travers des charbons ardents. Ce procédé a l'avantage que le tube de verre ne se remplit pas de soufre qui l'obstrue.

Un autre procédé pour préparer le sulfide carbonique a été indiqué par *Brunner*. L'appareil employé à cet effet se compose de deux creusets de plombagine, dont les ouvertures sont adaptées l'une à l'autre et lutées. Par un trou pratiqué dans le fond du creuset supérieur, on fait arriver un tube de porcelaine jusqu'au fond du creuset inférieur. Le creuset supérieur porte également une ouverture latérale, dans laquelle on fixe un tube recourbé. Les creusets ainsi placés l'un sur l'autre sont remplis de morceaux de charbon, et chauffés au rouge. Tout étant ainsi disposé, on introduit des morceaux de soufre dans le tube droit, qu'on a soin de boucher après chaque addition de soufre. Le produit qui distille par le tube latéral est recueilli dans un récipient refroidi, et muni d'un tube de dégagement. Ce récipient ne doit pas contenir de l'eau, car la pression exercée par celle-ci rendrait difficile de luter hermétiquement les joints des creusets.

*Mitscherlich* emploie, pour préparer le sulfide carbonique, un vase en fonte; et *Pleischl* ne réussissant pas à luter hermétiquement l'appareil de *Brunner*, l'a modifié de la manière suivante : Il prend une cornue tubulée de faïence, comme on en

trouve dans le commerce. Dans la tubulure de cette cornue il introduit un tube de porcelaine long de  $1 \frac{1}{2}$  pied, et il le fait entrer jusqu'à  $1 \frac{1}{2}$  pouce du fond, puis il lute hermétiquement la tubulure à l'aide d'un lut composé d'argile et de sable. La cornue est remplie, à travers le col, de morceaux de charbon gros comme des noisettes, et placée ensuite dans un fourneau convenable. On adapte au col de la cornue un récipient tubulé, et on conduit dans un second récipient refroidi le produit qui n'est pas condensé dans le premier ; ils contiennent l'un et l'autre de l'eau. En plaçant la cornue dans le fourneau, on a soin de l'incliner, de manière que le tube, qui est un prolongement de la tubulure, se trouve hors du courant d'air chaud. L'orifice supérieur de ce tube est fermé avec un bon bouchon. Quand la cornue a été portée à la chaleur rouge, on y introduit de temps à autre une petite portion de soufre. En tombant sur le charbon placé au fond, le soufre se transforme en gaz, traverse sous cette forme la masse de charbons rouges, et se combine en majeure partie avec du carbone. Si la cornue n'est pas trop petite, on obtient en peu d'heures près de 2 livres de sulfide carbonique, qui fournit, par la rectification, environ 18 à 20 onces de produit.

On peut également se procurer du sulfide carbonique, en faisant rougir du sulfide d'antimoine (antimoine cru) avec du charbon, dans un vaisseau distillatoire. Préparé de cette manière, il ne contient point d'excès de soufre ; seulement on en obtient moins. Ce procédé exige aussi qu'on élève davantage la température, et qu'on entretienne plus longtemps le feu.

Enfin, on peut préparer le sulfide carbonique en distillant ensemble, dans une cornue de grès, à l'aide d'une forte chaleur, quatre parties de pyrite sulfureuse (sulfure de fer natif au maximum de sulfuration) et une partie de charbon. Ici le succès de l'opération tient à ce que les deux corps soient réduits en poudre très-fine, et parfaitement mêlés ensemble.

Quand on distille un mélange de cire ou de sucre et de soufre, on obtient, outre du sulfide hydrique et d'autres produits, une grande quantité de sulfide carbonique liquide, mais qui contient de l'huile empyreumatique.

Le sulfide carbonique se rassemble, au fond de l'eau du flacon destiné à le recevoir, sous la forme d'un liquide oléagineux, dont quelques gouttes se répandent souvent à la surface de l'eau, et s'y

maintiennent pendant un certain temps. Dans cet état il est jaune ou jaune verdâtre, peu coulant et trouble. Il tient encore en dissolution du soufre, dont on est obligé de le débarrasser par la distillation à une douce chaleur; après cette opération il est limpide comme de l'eau, incolore, et doué d'un grand pouvoir réfringent. S'il est encore trouble après avoir passé à la distillation, cela dépend d'une petite quantité d'eau, qui se dépose au bout de quelques jours. Il a une saveur âcre, piquante, un peu aromatique, et une odeur particulière, repoussante, qui rappelle un peu celle du sulfide hydrique. Son poids spécifique est de 1,272, et son pouvoir réfringent de 1,645. Il entre en ébullition à  $+46^{\circ},6$ . Sa tension est, d'après *Marx*, telle qu'à  $+10^{\circ}$  elle supporte une colonne de mercure de 7,38 pouces de hauteur; à  $+15^{\circ}$ , cette colonne est de 8,9 pouces, et à  $+20^{\circ}$  elle s'élève à 10,78 pouces. La densité du sulfide carbonique gazeux est, d'après *Gay-Lussac*, de 2,645, et son pouvoir réfringent de 5,179. On ignore encore s'il existe un degré de froid auquel il puisse se solidifier. En se vaporisant sous le récipient de la machine pneumatique, il peut produire un froid qui aille jusqu'à  $-60$  degrés, et la portion qui ne se réduit pas en vapeur reste liquide.

Le sulfide carbonique est extrêmement inflammable; à peine a-t-il besoin de la température du mercure bouillant pour s'enflammer, et lorsqu'on approche de lui un corps en ignition, il prend feu à une distance assez grande. Il brûle avec une flamme bleue, donne du gaz acide sulfureux et de l'acide carbonique, et dégage en brûlant une chaleur très-intense. Il ne se dissout pas dans l'eau; mais celle-ci acquiert sa saveur, et contient probablement en solution une partie du gaz de ce corps, de même qu'elle absorbe aussi d'autres gaz. L'alcool et l'éther le dissolvent dans toutes les proportions. On peut le mêler facilement avec les huiles grasses et volatiles, et il dissout le camphre. L'air et l'eau ne le décomposent pas; mais lorsqu'on le conserve pendant longtemps dans un flacon bouché, avec un peu d'eau, de manière qu'il soit en contact à la fois avec l'eau et avec l'air, il devient jaune, et l'on trouve de l'acide sulfurique dans l'eau, et du gaz acide carbonique dans l'air.

A la température ordinaire de l'atmosphère, il n'agit point sur les métaux. Quand il entre en contact, sous la forme de vapeur, avec des métaux chauffés au rouge, ceux-ci se transforment en

sulfures à ses dépens, et le charbon se précipite sur les sulfures formés. Le potassium, chauffé dans sa vapeur, s'enflamme, condense le soufre avec production de feu, et produit du sulfure potassique mêlé de charbon. Quand on fait passer des vapeurs de sulfide carbonique à travers des oxydes métalliques rougis au feu, il se forme du gaz acide carbonique, du gaz acide sulfureux, et les métaux réduits sont convertis en sulfures.

Le sulfide carbonique dissout le soufre. La dissolution est d'un jaune foncé. En s'évaporant, elle laisse déposer du soufre, sous la forme de cristaux. L'alcool et l'éther en précipitent aussi le soufre, sous la forme de cristaux aciculaires. Quand on agite la solution du soufre dans le sulfide carbonique avec un amalgame de plomb ou d'argent, le métal s'empare du soufre tenu en solution.

Le sulfide carbonique dissout aussi le phosphore, et, d'après *Boettger*, il en prend jusqu'à 20 fois son poids. Il ne faut cependant pas perdre de vue que le sulfide carbonique contenant du soufre en dissolution dissout beaucoup plus de phosphore, parce que le phosphore forme avec le soufre de l'hyposulfide phosphoreux, qui augmente tout à la fois le volume et le pouvoir dissolvant de la liqueur. Suivant des données plus anciennes, 1 partie de sulfide carbonique dissout 8 parties de phosphore. D'après les expériences de *Boettger*, le phosphore à l'état allotropique blanc de lait est insoluble dans le sulfide carbonique. On a prétendu que la solution du phosphore dans le sulfide carbonique s'enflamme spontanément à l'air; mais je n'ai rien vu de semblable. Elle est précipitée par l'alcool, qui sépare le phosphore.

Le sulfide carbonique se combine avec le chlore, qui est absorbé par lui, sans éprouver d'ailleurs aucun changement. Mais lorsqu'on met ces deux corps ensemble en contact avec l'eau, ils se décomposent, et il se forme un composé particulier d'aci-chloride carbonique et d'aci-chloride sulfureux, qui a déjà été décrit à l'occasion de l'acide carbonique.

Le sulfide carbonique se combine aussi très-facilement avec l'iode. Cette substance s'y dissout, et donne lieu à une liqueur d'un beau rouge, dans laquelle l'eau ne détermine point de changement analogue à celui dont je viens de parler; elle dissout seulement une certaine quantité de la combinaison, et acquiert une couleur brune très-foncée; nul doute qu'il ne se décompose de l'eau dans cette réaction. J'ai vu se former, autour de l'orifice d'un flacon contenant

une dissolution d'iode dans le sulfide carbonique, des cristaux rouges et inaltérables à l'air, dont la composition n'a point été examinée.

Le sulfide carbonique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	15,374 .....	1
Soufre.....	84,626 .....	2

Poids atomique = 477,45 ; formule = CS<sup>2</sup> ou C̄. Il se combine facilement avec les sulfobases solubles, et produit ainsi des sulfo-carbonates, dans lesquels la base contient moitié autant de soufre que le sulfide carbonique. Les alcalis caustiques, au contraire, le dissolvent avec lenteur et difficilement, parce que la volatilité du sulfide carbonique ne permet pas de recourir à l'action de la chaleur. 1 atome de sulfide carbonique décompose 2 atomes d'alcali ; l'oxygène de celui-ci forme avec le carbone de l'acide carbonique, tandis que le radical de l'alcali se combine avec le soufre, et donne ainsi 2 atomes de sulfure alcalin, qui entrent ensuite en combinaison avec 2 atomes de sulfide carbonique non décomposé. La réaction a lieu beaucoup plus rapidement, quand l'alcali caustique est dissous dans l'alcool, parce que le sulfide carbonique est également soluble dans ce liquide.

*Combinaison du sulfide carbonique avec le sulfide hydrique.* Ce corps a été découvert par Zeise, qui l'a obtenu de la manière suivante : On sature de l'alcool anhydre avec du gaz ammoniac (dont je ferai connaître plus loin la préparation), et, après avoir versé la liqueur dans un flacon bien bouché, on y fait dissoudre du sulfide carbonique. Au bout de quelque temps, il se précipite une poudre cristalline, dont la formation continue pendant une heure ou une heure et demie. Cette poudre est un sel composé de sulfure ammonique et de sulfide carbonique. On la lave d'abord avec de l'alcool, puis avec de l'éther, car l'eau la décompose. On y verse un peu d'acide sulfurique, ou d'acide chlorhydrique, étendu d'eau ; il se sépare un liquide oléagineux d'un brun rouge et transparent, sans dégagement d'une quantité appréciable de gaz sulfide hydrique. Puis on étend de suite le mélange de beaucoup d'eau, au fond de laquelle l'acide oléagineux se rassemble dans un plus grand état de pureté. Mais ce n'est pas seulement le sel ammonique qui produit cet acide ; on peut l'obtenir aussi en traitant de même tout sulfocarbonate dont le métal électropositif soit



susceptible de décomposer l'eau ou l'acide chlorhydrique. Cependant ce sulfide n'a pas une existence de longue durée: il ne tarde pas à se décomposer, aussi bien dans l'eau pure que dans l'eau acide. Il rougit le papier de tournesol, et chasse l'acide carbonique, par la voie humide, de ses combinaisons avec les bases salifiables, par exemple, des carbonates potassique et barytique, et produit ainsi des sulfocarbonates, solubles dans l'eau.

Ce sulfide, jouant le rôle d'un acide, est composé de sulfide hydrique et d'une quantité de sulfide carbonique, qui contient deux fois autant de soufre que le sulfide hydrique, c'est-à-dire, 1 atome de chaque élément. Les quantités relatives de ces deux substances, en poids, sont de 30,9 de sulfide hydrique, et 69,1 de sulfide carbonique. Si l'on calcule la composition d'après le volume des éléments sous forme gazeuse, on trouve 1 volume de carbone, 2 d'hydrogène et 3 de soufre; 1 volume de ce dernier est combiné avec l'hydrogène, et les 2 autres avec le carbone. Lorsque cet acide entre en contact avec une base salifiable, son hydrogène s'empare de l'oxygène de la base, le métal se combine avec le soufre, et le sulfure métallique s'unit au sulfide carbonique.

*Sulfi-chloride carbonique.* Il a été découvert par *Woehler et Kolbe*. On l'obtient en versant un peu de sulfide carbonique dans un grand flacon rempli de gaz chlore sec, qu'on bouche ensuite sur-le-champ, et qu'on abandonne à lui-même pendant trois à quatre semaines, soit dans un endroit obscur, soit à la lumière du jour. Le chlore est insensiblement absorbé. On fera bien de tout disposer de manière à pouvoir remplacer le gaz absorbé par une nouvelle quantité de gaz chlore sec; cependant cela ne devient pas nécessaire lorsqu'on n'a pas employé plus de sulfide carbonique que le chlore n'en peut décomposer. La moitié du sulfide carbonique se combine avec le chlore, pour former du chlorure de soufre et du chlorure carbonique; et ce dernier entre en combinaison chimique avec l'autre moitié du sulfide carbonique. On retire du flacon la liqueur contenant un mélange de ces corps, et on la distille avec de l'eau. Le chlorure de soufre est décomposé, et la combinaison du sulfide carbonique avec le chlorure carbonique distille avec l'eau. Il est cependant très-difficile de l'obtenir parfaitement exempt de chlorure de soufre et de sulfide carbonique, lorsque ce dernier a été mis en excès. C'est pour cela qu'il faut la distiller plusieurs fois

avec de l'eau, et à la fin aussi avec de l'hydrate magnésique.

On obtient la même combinaison, en mêlant, dans un flacon bouché, de l'acide chlorhydrique, du peroxyde de manganèse et du sulfide carbonique, et abandonnant le mélange à lui-même pendant quelques semaines, avec la précaution de l'agiter fortement une ou deux fois par jour. Enfin on distille le mélange, et on purifie le produit, en le rectifiant avec de l'eau et de l'hydrate magnésique.

Le sulfi-chloride carbonique est un liquide jaunâtre doué d'une odeur particulière et irritant fortement les yeux. Sa densité est = 1,46. Il entre en ébullition à environ +70°. Il ne peut être mêlé avec l'eau, et n'est point altéré par les acides, pas même par l'acide nitrique fumant. La potasse caustique, dissoute dans l'eau, le décompose peu à peu : le sulfide carbonique subit la décomposition indiquée plus haut, et il ne reste à la fin que du chlorure carbonique.

A l'état de pureté parfaite, le sulfi-chloride carbonique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	10,72	2
Soufre.....	32,16	2
Chlore.....	56,76	4

Poids atomique = 1437,878 ; formule =  $C S^2 + C Cl^4$ .

Lorsqu'on fait passer un mélange de chlorure carbonique gazeux et de gaz sulfide hydrique à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge et rempli de fragments de porcelaine, on obtient aussi du sulfi-chlorure carbonique, et en même temps du gaz acide chlorhydrique. Mais lorsqu'on fait évaporer, à une température de +15° à +20°, du sulfide carbonique dans du gaz chlore sec, jusqu'à saturation parfaite, et que l'on dirige ce mélange à travers un tube de porcelaine rouge, on n'obtient qu'un mélange de chlorure de soufre et de chlorure carbonique, ainsi que je l'ai déjà dit p. 289, en parlant de la préparation de ce dernier.

## II. SULFIDES A RADICAUX COMPOSÉS.

Jusqu'à présent on ne connaît qu'un très-petit nombre de ces sulfides. En parlant de l'acide formique et de l'acide acétique, j'ai dit que les radicaux de ces acides ont des sulfides correspondants ;

mais nous les connaissons si peu, que je n'ai rien à ajouter à cet égard. Je ne puis donc citer ici qu'un seul exemple.

*Sulfide urique.*

Ce sulfide a été découvert et analysé par *Zeise*. En décrivant l'acide cyanurique, j'ai dit que l'urée qui sert à produire cet acide était de l'ammoniaque copulée avec l'oxyde d'un radical ternaire; l'oxyde urique  $= C^2 H^2 N^2 + 2 O$ . Lorsque les 2 atomes d'oxygène de cet oxyde sont échangés contre 2 atomes de soufre, le sulfide urique prend naissance. Mais ce sulfide n'est pas plus connu à l'état isolé que l'oxyde urique; il est toujours combiné avec du sulfide hydrique ou avec des sulfobases. D'après *Zeise*, les combinaisons du sulfide urique avec le sulfure ammonique et le sulfide hydrique s'obtiennent de la manière suivante : De l'alcool anhydre est saturé d'autant de gaz ammoniac qu'il peut en absorber à  $+ 10^{\circ}$ , puis mêlé avec 0,4 de son premier volume d'alcool anhydre, et 0,16 du même volume de sulfide carbonique. Le flacon dans lequel on fait le mélange doit en être entièrement rempli, bien bouché, et conservé à une température de  $+ 15^{\circ}$ . Au bout de  $1 \frac{1}{2}$  heure il s'est précipité un sel cristallin; ce sel est la combinaison de sulfide carbonique et de sulfure ammonique, décrite un peu plus haut (p. 842). Pour séparer la liqueur limpide du sel, on la filtre le plus rapidement possible à travers un linge, et on la verse dans un autre flacon que l'on bouche hermétiquement, et que l'on maintient pendant 10 heures à une température de  $+ 15^{\circ}$ . Ensuite on refroidit ce flacon jusqu'à  $+ 8^{\circ}$ , et on finit par le placer dans un mélange d'eau et de glace. On obtient ainsi des cristaux d'un autre sel, composé de sulfure ammonique et de sulfide urique. Ce sel est séparé, lavé avec une petite quantité d'alcool à zéro, et pressé entre des doubles de papier joseph. Une partie de ce sel est dissoute dans 3 parties d'eau, et la solution est mêlée sur-le-champ avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, préalablement étendu de deux fois son poids d'eau. Après avoir bien mêlé la liqueur, on l'étend de beaucoup d'eau à la fois. Il se dépose alors, sans dégagement de sulfide hydrique, un corps oléagineux, qui est le sulfide double. Il est incolore à l'état de pureté. Ses propriétés n'ont pu être examinées, parce qu'il est très-rapidement décomposé par l'eau. *Zeise* a aussi remarqué

que lorsqu'on verse un peu d'acide sulfurique étendu sur le sel desséché, il se sépare une matière ayant l'aspect du suif; mais cette matière est si rapidement décomposée par la liqueur, qu'on n'a pas non plus pu l'examiner. Lorsqu'on met le sulfide double en contact avec une oxybase, celle-ci est transformée par le sulfide hydrique en un sulfure métallique, qui entre en combinaison avec le sulfide urique.

Le sulfide urique est composé de :

	Centièmes.	Atomes.
Carbone.....	20,246	2
Hydrogène.....	1,681	2
Nitrogène.....	23,857	2
Soufre.....	54,216	2

Poids atomique = 742,09; formule =  $C^2H^2N^2 + 2S$ . Le sulfide double est composé de 77,64 parties de sulfide urique et 22,36 de sulfide hydrique =  $H + C^2H^2N^2S^2$ , et son poids atomique est = 955,44. Les combinaisons du sulfide urique avec les sulfobases ne peuvent être produites que dans l'alcool anhydre. L'eau sépare les éléments de ces corps, et donne naissance à d'autres combinaisons. Dans ces sulfosels, la base renferme la moitié du soufre contenu dans le sulfide.

Il est digne de remarque que l'urène ressemble, par sa composition, à l'acide cyanhydrique, et le sulfide urique à l'acide rhodanhydrique. Ces deux derniers composés ne diffèrent l'un de l'autre qu'en ce que l'hydrogène du sulfide fait partie du radical, tandis que c'est le soufre qui, dans l'acide, entre dans la composition du radical, comme le montrent les formules suivantes :  $C^2H^2N^2 + S^2$  et  $C^2N^2S^2 + H^2$ .

# TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.		Pages.
PRÉFACE de la cinquième édition allemande.....	1	Gaz phosphore hydrique non spontanément inflammable.....	195
INTRODUCTION.....	9	Phosphure d'hydrogène solide.....	200
Des matières et des forces.....	13	Phosphure de nitrogène.....	202
Corps simples et composés.....	14	Phosphore et soufre.....	204
Du fondement des proportions chimiques.....	17	VI. Chlore.....	207
De l'isomérisie.....	19	Chlorure nitreux.....	217
Ordres différents d'atomes composés.....	22	Chlorures de soufre.....	221
Des forces de combinaison et d'aggrégation.....	23	Chlorure sulfureux.....	<i>ib.</i>
Influence des circonstances secondaires sur la force de combinaison.....	25	Chlorure sulfurique.....	223
DES DYNAMIDES.....	35	Sesquichlorure de soufre.....	224
De la lumière.....	36	Chlorures sulfureux et sulfurique.....	225
De la chaleur.....	39	Chlorures de phosphore.....	<i>ib.</i>
Effets de la chaleur sur la force d'aggrégation.....	41	Chloride phosphorique.....	<i>ib.</i>
De la température.....	42	Chloride phosphoreux.....	226
Chaleur libre.....	44	Chlorure phosphoreux.....	229
Chaleur spécifique.....	46	Combinaisons du chlore avec l'eau, Chlore avec de l'eau de cristallisation, chlore cristallisé.....	230
Chaleur combinée ou latente.....	48	Eau de chlore; eau de blanchiment.....	232
Gaz.....	55	VII. Brome.....	234
— permanents.....	<i>ib.</i>	Bromure nitreux.....	237
— coercibles.....	<i>ib.</i>	Bromure sulfurique.....	238
— non permanents.....	56	Bromures de phosphore.....	<i>ib.</i>
Froids artificiels.....	65	Bromide phosphorique.....	<i>ib.</i>
Influence de la chaleur sur la force de combinaison.....	68	Bromide phosphoreux.....	239
De l'électricité.....	69	Chlorure bromique.....	<i>ib.</i>
Polarité électrique.....	72	Brome et eau.....	<i>ib.</i>
Électricité par contact.....	78	VIII. Iode.....	240
Effets chimiques du courant hydroélectrique.....	93	Iodide nitreux.....	245
Hypothèses sur la cause de ces phénomènes.....	102	Iodure de soufre.....	246
De la force catalytique.....	110	Chlorure d'iode.....	248
Données historiques concernant le développement de nos connaissances sur l'électricité.....	112	Bromures d'iode.....	249
CHIMIE INORGANIQUE.....	115	Bromure iodeux.....	<i>ib.</i>
Signes et formules chimiques.....	119	Bromure iodique.....	<i>ib.</i>
Métalloïdes.....	122	Iode et matières organiques.....	250
I. Oxygène.....	123	IX. Fluor.....	252
Corps oxydés.....	133	Considérations générales sur le chlore, le brome, l'iode et le fluor.....	254
Oxydes électro-positifs.....	<i>ib.</i>	X. Carbone.....	256
Oxydes électro-négatifs.....	135	Diamant.....	257
II. Hydrogène.....	142	Propriété de précipiter les corps dissous.....	264
III. Nitrogène.....	159	De la propriété qu'ont le charbon de bois, et les corps poreux en général, de condenser jusqu'à un certain degré les gaz dans leurs pores.....	271
IV. Soufre.....	167	Carbure d'hydrogène.....	279
V. Phosphore.....	179	Carbure tétrahydrique.....	<i>ib.</i>
Phosphore et oxygène.....	189	Carbure dihydrique.....	282
Phosphure d'hydrogène.....	191	Carbure monohydrique.....	284
Gaz phosphure hydrique spontanément inflammable.....	192	Nitrures de carbone.....	285
		Sulfures de carbone.....	286
		Phosphure de carbone.....	287
		Chlorures de carbone.....	<i>ib.</i>
		Chloride carbonique.....	288

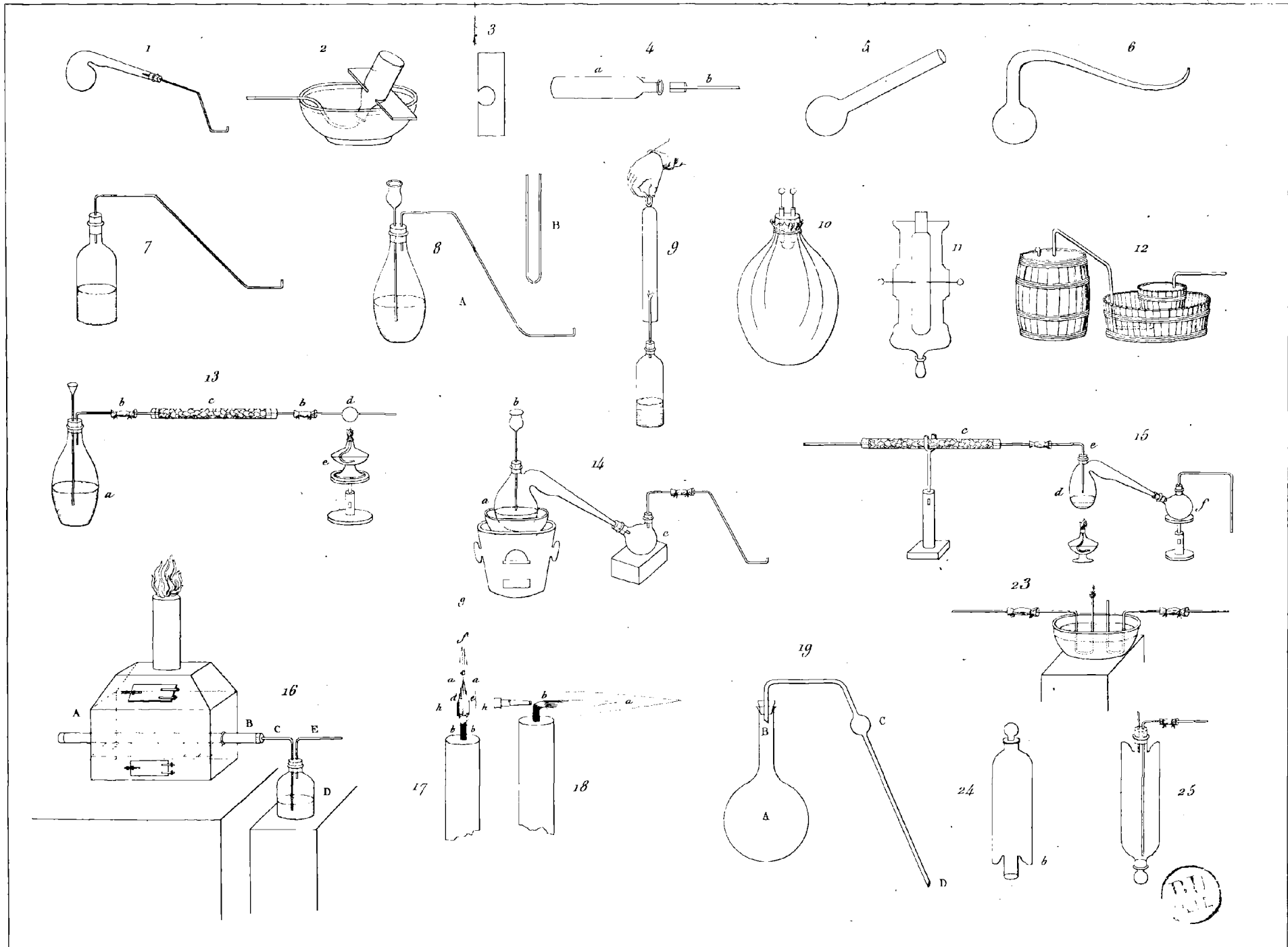
Pages.	Pages.		
Chloride carbonéux.....	291	A. Acides ne contenant que 1 atome de	
Chlorure carbonéux.....	293	soufre : acides monothioniques.	
Chlorure carbonéux.....	295	1. Acide sulfurique.....	440
Bromures de carbone.....	297	Acide sulfurique de Saxe.....	441
Bromide carbonéux.....	<i>ib.</i>	Acide sulfurique anhydre.....	<i>ib.</i>
Iodures de carbone.....	299	Acide sulfurique aqueux.....	446
XI. Bore.....	<i>ib.</i>	Combinaisons de l'acide sulfurique avec	
Sulfure de bore.....	303	les corps inorganiques qui n'appar-	
Chlorure de bore.....	304	tiennent pas à la classe des sulfates.—	
Fluoride borique.....	305	Acide sulfurique et soufre.....	459
XII. Du silicium.....	<i>ib.</i>	Acide sulfurique et chlorure sulfurique.....	460
Sulfide silicique.....	311	Biaci-chlorure sulfurique.....	461
Chloride silicique.....	<i>ib.</i>	Quinquaci-chlorure sulfurique.....	463
Bromide silicique.....	313	Biaci-iodure sulfurique.....	466
Fluoride silicique.....	<i>ib.</i>	2. Acide sulfureux.....	<i>ib.</i>
Carbure de silicium.....	314	Sulfate d'acide sulfureux.....	472
Ozone.....	<i>ib.</i>	B. Acides qui contiennent 2 atomes de	
Cyanogène.....	317	soufre : acides dithioniques.—1. Acide	
Phosphure de cyanogène.....	325	dithionique, acide hyposulfurique...	473
Chlorures de cyanogène.....	326	2. Acide dithionéux, acide hyposulfu-	
Chloride cyanique volatil.....	<i>ib.</i>	reux.....	475
Chloride cyanique solide.....	329	C. Acide contenant 3 atomes de soufre.	
Cyanamide.....	330	Acide trithionique.....	477
Bromide cyanique.....	331	D. Acide contenant 4 atomes de soufre.	
Iodide cyanique.....	<i>ib.</i>	Acide tétrathionique.....	481
Air atmosphérique.....	332	II. Acides et oxydes de nitrogène.	
Composition de l'air.....	334	1. Acide nitrique.....	<i>ib.</i>
De la combustion dans l'air.....	342	2. Acide nitreux.....	492
COMBINAISONS DES MÉTALLOÏDES, ET DE		3. Gaz oxyde nitrique (bioxyde d'azote).....	495
QUELQUES CORPS COMPOSÉS QUE CES		Sulfate d'oxyde nitrique.....	497
MÉTALLOÏDES FORMENT AVEC L'OXYGÈNE.		Nitrate d'oxyde nitrique.....	501
— Combinaisons de l'oxygène		4. Gaz oxyde nitreux.....	508
avec l'hydrogène. Eau et suroxyde		III. ACIDES ET OXYDES DE PHOSPHORE.	
d'hydrogène. — Eau.....	354	1. Acide phosphorique.....	514
Table de la densité et du volume de		1. Acide a phosphorique, acide méta-	
l'eau depuis zéro jusqu'à +30 degrés.....	364	phosphorique.....	516
Table de la densité et du volume de		2. Acide b phosphorique, acide para-	
l'eau, l'unité étant prise à la tempéra-		phosphorique.....	520
ture de la plus grande densité = +4°C.....	365	3. Acide c phosphorique, acide phos-	
Évaporation. — Humidité atmosphé-		phorique ordinaire.....	521
rique.....	368	Combinaison d'aci-chlorure phosphori-	
Tension de l'eau en millimètres pour		que et d'aci-chlorure sulfurique.....	528
chaque degré du thermomètre centi-		2. Acide phosphoreux.....	529
grade.....	372	3. Acide hypophosphoreux.....	533
État de l'eau dans la nature. — Eau à		Phosphate d'oxyde phosphorique.....	540
l'état liquide dans l'atmosphère.....	383	IV. Acides du chlore.....	541
Nuages et pluie.....	384	1. Acide hyperchlorique.....	543
Neige.....	389	2. Acide chlorique.....	548
Grêle.....	390	3. Oxyde chlorique.....	550
Brouillard.....	<i>ib.</i>	4. Acide chloreux.....	553
Rosée.....	391	5. Acide hypochloreux.....	556
Eau de pluie. Eau de neige.....	394	V. Acides du brome.....	564
De l'état de l'eau liquide à la surface de		1. Acide bromique.....	565
la terre. — Sources.....	396	2. Acide hypobromeux.....	<i>ib.</i>
Sources chaudes.....	397	VI. Acides et oxyde de l'iode.....	566
Rivières.....	400	1. Acide hyperiodique.....	567
Eau de la mer.....	<i>ib.</i>	2. Acide iodique.....	569
Eau distillée.....	402	3 Autres combinaisons de l'iode avec	
Humectation.....	403	l'oxygène.....	574
Dissolution.....	404	VII. Acides et oxydes de carbone.	
Cristallisation.....	409	1. Acide carbonique.....	575
Dissolution des gaz dans les liquides.....	417	Acé-chlorure carbonéux.....	588
Suroxyde hydrique.....	424	Acé-trichlorure carbonéux.....	591
OxAcIDES ET OXYDES.....	432	Acé-chlorure carbonéux et acé-chlorure	
ACIDES A RADICAL SIMPLE.		sulfureux.....	<i>ib.</i>
I. Acides du soufre.....	439	2. Acide oxalique.....	593

Pages.	Pages.		
Aci-chloride oxalique, acide chloroxalique.....	598	1. Acide cyanique.....	703
Aci-quinquéchloride oxalique.....	603	2. Acide paracyanique.....	708
Acide oxamique et sa copule, l'oxamide.....	605	Acide hypocyaneux.....	714
3. Gaz oxyde carbonique.....	610	3. Acide parabanique.....	<i>ib.</i>
Acides du carbone contenant plusieurs atomes de carbone.....	612	Parabane.....	716
1. Acide mésoxamique.....	<i>ib.</i>	III. Acides à radical composé de carbone, d'hydrogène et de nitrogène..	<i>ib.</i>
2. Acide mellitique.....	615	1. Acide anébenique.....	<i>ib.</i>
3 et 4. Acide rhodique et acide croconique.....	617	2. Acide cyanurique.....	718
VIII. Acide borique.....	627	3. Acide euchronique et paramide.....	724
IX. Acide silicique.....	631	Acide euchronique.....	726
Acide psilicique.....	634	HYDRACIDES.....	730
ACIDES À RADICAUX COMPOSÉS.....	638	Hydracides à radicaux simples. 1. Acide chlorhydrique.....	733
I. Acides dont les radicaux sont composés de carbone et d'hydrogène. —		Eau régale.....	744
1. Acide formique et formyle.....	643	2. Acide bromhydrique.....	746
Sulfide formique.....	650	3. Acide iodhydrique.....	749
Combinaison du formyle avec le chlore.....	<i>ib.</i>	Iodhydrate de phosphore hydrique.....	751
Chlorure formique et aci-chloride carbonique.....	652	4. Acide fluorhydrique.....	754
Chlorure formeux.....	655	Fluorure borique.....	761
Parachloride formeux.....	656	Acide fluoborique.....	763
Chloride formique.....	<i>ib.</i>	Acide hydrofluoborique.....	765
Aci-bichloride formique.....	658	Fluorure silicique.....	767
Combinaisons du formyle avec le brome.....	659	Acide fluorhydrosilicique.....	769
Bromide formeux et aci-bromide carbonique, bromal.....	<i>ib.</i>	Fluorure silicique et acide borique.....	773
Bromide formique.....	660	Hydracides à radical composé. A. Hydracides à radical binaire. 1. Acide cyanhydrique.....	774
Iodide formique.....	661	2. Mellan et acide mellanhydrique.....	785
Cyanure de formyle.....	662	B. Hydracides à radical ternaire. 1. Rhodan et acide rhodanhydrique.....	788
2. Acide acétique et acétyle.....	663	Acide rhodanhydrique.....	790
Acide acéteux.....	670	Xanthan et acide hydroxanthique.....	792
Acide hypocacéteux.....	672	Du corps appelé sulfocyanogène.....	796
Acétyle.....	<i>ib.</i>	C. Hydracides à radicaux quaternaires.....	798
Combinaisons de l'acétyle avec le chlore.....	673	1. Rubéan et acide hydrorubéique.....	799
Chlorure acétique.....	<i>ib.</i>	2. Flavéan et acide hydroflavéique.....	801
Chloride acéteux.....	674	SULFIDES.....	803
Parachloride acétique.....	<i>ib.</i>	I. Sulfides à radicaux simples. 1. Sulfide hydrique.....	805
Combinaisons du chlorure acétique avec d'autres corps.....	676	Hypersulfure d'hydrogène.....	811
Biaci-chloride acétique.....	<i>ib.</i>	2. Sulfide nitreux.....	813
Aci-bichloride acétique.....	678	3. Sulfures et sulfides du phosphore.....	815
Biaci-chloride acétique et biaci-chloride formique.....	679	A. Combinaisons du soufre avec le phosphore dans son état allotropique ordinaire. Hyposulfide phosphoreux.....	817
Combinaison du sulfide acétique avec l'acide acétique et avec le chlorure acétique.....	680	Hyposulfide phosphorique.....	818
Combinaisons de l'acétyle avec le brome. Bromure acétique.....	682	B. Combinaisons du soufre avec le phosphore dans son état allotropique rouge.....	822
Bromide acétique.....	683	Hyposulfide phosphoreux rouge.....	823
Combinaisons de l'acétyle avec l'iode.....	<i>ib.</i>	Hyposulfide phosphorique rouge.....	825
3. Acide tartrique.....	684	Combinaison de l'hyposulfide phosphoreux avec l'hyposulfide phosphorique.....	827
Tartryle.....	693	Sulfide phosphoreux.....	830
4. Acide succinique.....	694	Sulfide phosphorique.....	832
Succinyle.....	<i>ib.</i>	Persulfure de phosphore.....	834
Acide sulfosuccinique.....	698	4. Sulfide carbonique.....	837
Succinamide.....	701	Combinaison du sulfide carbonique avec le sulfide hydrique.....	842
II. Acides dont le radical est composé de carbone et de nitrogène. 1. Acides du cyanogène.....	703	Sulf-chloride carbonique.....	843
		II. Sulfides à radicaux composés.....	844
		Sulfide urique.....	845

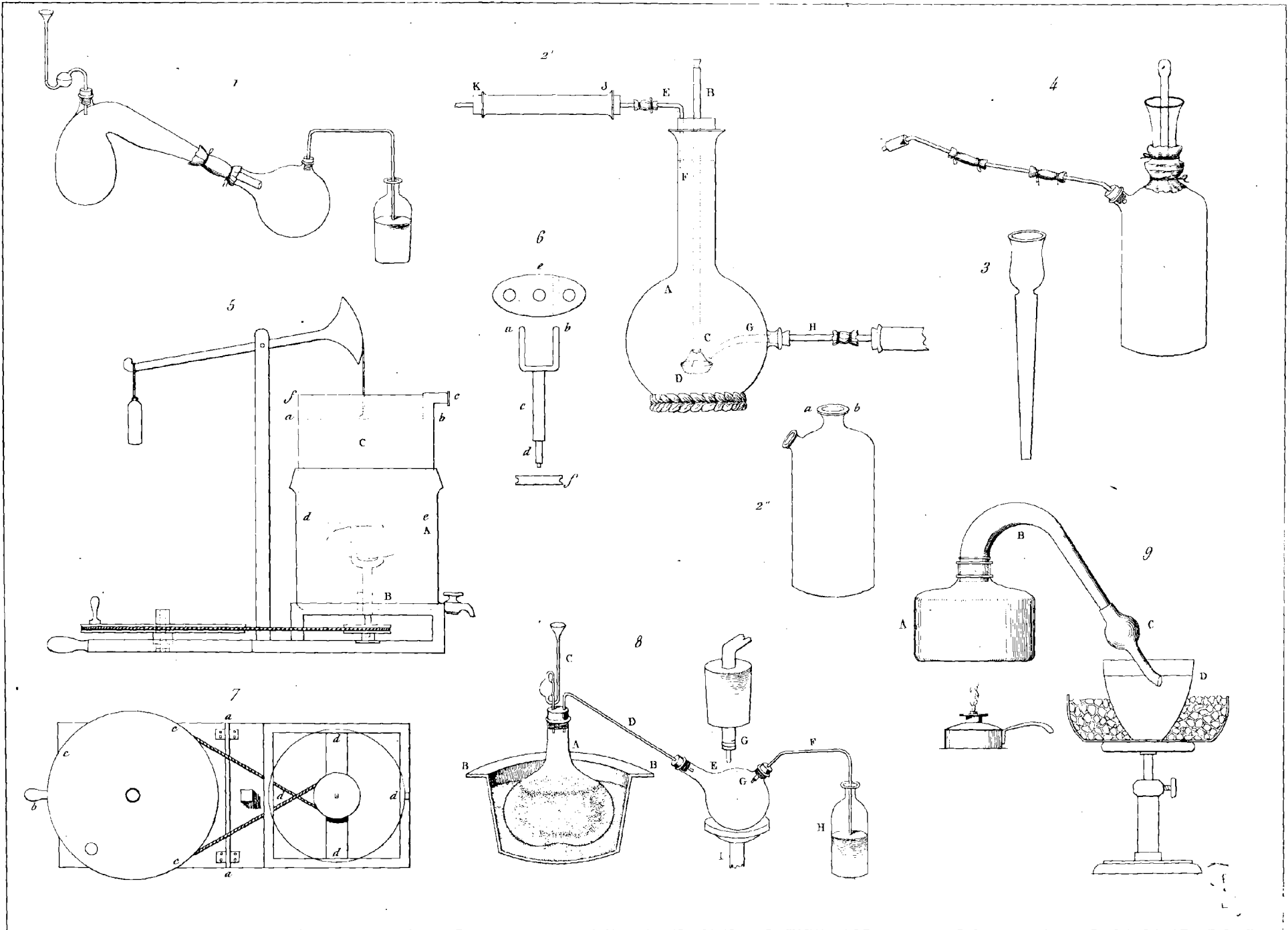
FIN DE LA TABLE DU TOME PREMIER.











Berzelius, Chimie, 1<sup>er</sup> Vol.

H. Roux aine, Sc.



À LA VENTE LIBRAIRIE

DICTIONNAIRES UNIVERSELS DES MATIÈRES

FORMAT IN-12 ANCIEN. EN PETIT CARACTÈRES

Chacun de ces volumes coûte 1 franc 50 centimes (1 volume)

C'est pour les ouvrages qui ont été exécutés à un prix aussi modique les Didot frères ont complétés servant de Manuels.

- Biographie*, par M. de La Harpe. Troisième édition revue et augmentée. 12 volumes de 3,000 pages. Prix . . . 4 fr.
- Mythologie*, par M. de La Harpe. Des dieux et des personnages fabuleux de la Grèce, de l'Égypte, de l'Inde, de la Chine, du Japon, de l'Amérique, de l'Afrique. Complété par M. de La Harpe. Prix . . . 4 fr.
- Géographie*, par M. de La Harpe, et revue par M. Eyriès, membre de l'Institut. 12 volumes de 300 pages. Prix . . . 6 fr.
- Chimie et Physique*, par M. de Hoefler, avec les résultats des plus récentes découvertes. Prix . . . 4 fr.
- Botanique*, par M. de Hoefler. Seconde édition. Prix . . . 5 fr.
- Médecine pratique*, par M. de Hoefler. Troisième édition, revue et augmentée. Surtout à la pratique; c'est le *vademecum* des médecins. Prix . . . 4 fr.
- Minéralogie, Géologie, Métallurgie* et sciences qui en dépendent, par M. Landrin, ingénieur civil, avec gravures. Prix . . . 5 fr.
- Agriculture*, par plusieurs agriculteurs, sous la direction de M. de Hoefler, avec gravures. Prix . . . 6 fr.
- Marine*, dictionnaire universel, à l'usage des marins, des voyageurs et des gens du monde, avec la traduction des termes de la marine française en termes de la marine anglaise. Par M. Ch. De Bussy. 1 vol. Prix . . . 4 fr.
- Astronomie*, par M. Burmeier, à l'usage des gens du monde, d'après W. et J. Herschel, Laplace, Arago, de Humboldt, Francœur, Michell, avec figures et planisphère, in-8°. Seconde édition. Prix . . . 6 fr.
- Théologie*, par M. l'abbé Jacquin. Prix . . . 4 fr.
- Petit dictionnaire de l'Académie française*, par les soins de l'imprimerie de MM. Firmin Didot. 1 volume. Prix . . . 4 fr.
- Cartonné . . . 3 fr.; relié . . . 5 fr.