

CHIMIE INORGANIQUE

ÉLÉMENTAIRE

DU MÊME AUTEUR :

Chimie organique élémentaire. Leçons professées à la
Faculté de médecine. 3^e édition, 1 vol., in-18. Librairie
Germer Baillière et C^{ie}, 1881.

COULOMMIERS. — Typographie PAUL BRODARD.

CHIMIE INORGANIQUE

ÉLÉMENTAIRE

LEÇONS PROFESSÉES A LA FACULTÉ DE MÉDECINE

PAR

ÉDOUARD GRIMAUX

Agrégé de la Faculté de médecine,
Professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, etc.

TROISIÈME ÉDITION

PARIS

LIBRAIRIE GERMER BAILLIÈRE ET C^o

108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 108

Au coin de la rue Hautefeuille

1882

CHIMIE INORGANIQUE

ÉLÉMENTAIRE

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

CORPS SIMPLES.

CORPS COMPOSÉS. — PHÉNOMÈNES CHIMIQUES.

AFFINITÉ. — MÉTALLOIDES ET MÉTAUX

1. Corps simples, corps composés. — Quand nous examinons l'immense quantité de corps qui nous environnent, nous voyons qu'ils peuvent se convertir, dans des conditions déterminées, en substances nouvelles, présentant un ensemble de propriétés différentes. Le corps dense, rouge, connu sous le nom d'oxyde de mercure, soumis à l'action de la chaleur (vers 400°) dans une petite cornue de verre, se transforme en fournissant une substance gazeuse, que nous étudierons plus tard sous le nom d'oxygène, et un métal liquide, le mercure ; la somme des poids d'oxygène et de mercure obtenus sera rigoureusement égale au poids du corps rouge, oxyde de mercure, qui a été décomposé par la chaleur. En effet, la matière est indestructible, elle se transforme, mais ne se détruit pas : on énonce d'ordinaire cette vérité fondamentale

en disant que, dans la nature, rien ne se crée, rien ne se perd.

Si inversement nous chauffons un poids connu de mercure à une température de 340° environ, au contact de l'air, ce métal se convertit en ce même oxyde rouge de mercure, dont nous parlions plus haut; en se transformant ainsi, le mercure aura augmenté de poids : il aura fixé de l'oxygène emprunté à l'air.

Nous voyons donc que le corps appelé oxyde rouge de mercure est un corps composé, puisque nous pouvons le dédoubler en corps générateurs dont la somme des poids représente le poids de l'oxyde primitif, et le reconstituer en mettant ces corps générateurs en présence dans des conditions favorables.

Mais, si nous prenons le mercure lui-même, nous n'arrivons par aucun agent à le dédoubler en plusieurs générateurs; nous ne lui imprimons des propriétés nouvelles qu'en lui ajoutant un autre élément, qu'en augmentant son poids : il en est de même de l'oxygène. Aussi l'oxygène et le mercure sont appelés *corps simples*.

Il est donc permis de définir les corps simples ou éléments, en disant qu'ils ne peuvent acquérir de propriétés nouvelles, durables et permanentes, qu'à condition de se fixer à un autre élément et d'augmenter leur poids primitif.

2. Phénomènes chimiques. — Les changements de propriétés que les corps simples ou composés peuvent subir sont de deux ordres différents. Que l'on soumette une barre de fer doux à l'action d'un courant voltaïque, la barre de fer s'aimante et garde cette propriété tant qu'elle est sous l'influence du courant, mais c'est la seule propriété que le fer ait acquise; il n'a pas autrement changé, et, dès que le courant cesse, le

fer perd sa vertu magnétique : il redevient ce qu'il était auparavant. Sa propriété d'être aimant n'a été que passagère et non durable ; c'est là une propriété physique.

Si, au contraire, nous laissons ce fer au contact de l'air et de l'humidité, il se transforme en rouille, toutes ses propriétés ont changé, il a augmenté de poids, il a fixé un autre corps, l'oxygène. Ces propriétés nouvelles, qu'il a acquises en devenant de la rouille, sont durables et permanentes ; c'est qu'il s'est formé une combinaison, il s'est passé un phénomène chimique.

Et il importe de bien distinguer la combinaison du simple mélange. Prenons l'exemple classique du soufre et du fer ; quand on triture intimement de la fleur de soufre avec de la limaille de fer excessivement ténue, on obtient une poudre jaunâtre qui paraît homogène et dans laquelle on ne reconnaît à la vue ni le fer, ni le soufre. Mais, à l'aide d'une loupe, on distingue l'un et l'autre de ces éléments ; bien plus, on arrive à les séparer au moyen d'un aimant qui s'empare de la limaille de fer et laisse le soufre intact. Ni les propriétés du fer, ni celles du soufre ne sont modifiées ; il n'y avait là qu'un simple mélange.

Au contraire, que nous chauffions à fusion ce mélange, nous aurons une combinaison de soufre et de fer, dans laquelle l'examen microscopique ne fera découvrir qu'une sorte de matière. Celle-ci ne sera plus attirable à l'aimant ; elle n'aura aucun des caractères de ses constituants ; mais elle présentera un ensemble de propriétés durables, qui lui appartiennent et la caractérisent comme une nouvelle individualité. C'est que, en fondant le soufre et le fer, on a déterminé une combinaison ; là, il s'est passé un phénomène chimique.

Les phénomènes chimiques sont donc ceux dans lesquels la matière subit des changements de pro-

priétés profonds et durables, par suite de l'union des corps simples ou composés, ou de la conversion des corps composés en générateurs plus simples. La chimie est la science qui a pour l'objet l'étude de cet ordre de phénomènes.

3. *Affinité*. — Nous avons dit que le soufre et le fer fondus ensemble se combinent, qu'il en est de même de l'oxygène et du mercure, lorsqu'on chauffe le métal à une température déterminée par l'expérience. Pour traduire ce fait de la combinaison, on dit que le soufre et le fer, l'oxygène et le mercure, ont de l'affinité l'un pour l'autre.

On a longtemps considéré l'affinité comme une force spéciale, présidant à la combinaison des corps, mais c'est là une hypothèse inutile et qui n'apporte aucune explication sérieuse du phénomène. On doit simplement employer le mot d'affinité pour désigner cette qualité que présentent les corps de s'unir, lorsqu'ils se rencontrent dans des circonstances favorables. Ainsi le mercure et l'oxygène se combinent à 360° pour donner de l'oxyde de mercure ; à 400°, ils ne se combinent pas. En disant que leur affinité se manifeste à 360° et est nulle à 400°, on exprime simplement le fait, sans pour cela supposer l'existence d'une force inconnue.

4. **Métalloïdes, métaux**. — Les corps simples aujourd'hui connus sont au nombre de soixante-cinq ; tous n'ont pas une importance égale ; il en est un grand nombre que nous passerons sous silence ; nous nous contenterons d'indiquer le nom de ceux-ci dans la liste des corps simples que nous donnons à la page 70.

On a divisé les corps simples en deux grandes classes : les métalloïdes et les métaux. Cette division n'est pas absolue. Il est des corps qui participent tout à la fois des métaux et des métalloïdes, et qu'on a

rangés dans l'une ou l'autre de ces classes suivant les analogies principales que l'on a considérées. Comme cette distinction des métalloïdes et des métaux repose sur un ensemble de propriétés complexes, il est difficile de fixer dès à présent la valeur exacte de ces mots; nous la saisirons mieux quand nous aurons fait l'histoire des métalloïdes.

Les métalloïdes comprennent les corps suivants : *Hydrogène*, — *Chlore*, — *Brome*, — *Iode*, — *Fluor*, — *Oxygène*, — *Soufre*, — *Sélénium*, — *Tellure*, — *Azote*, — *Phosphore*, — *Arsenic*, — *Antimoine*, — *Bismuth*, — *Bore*, — *Carbone*, — *Silicium*.

En considérant les propriétés de ces corps, les chimistes ont vu qu'ils se groupent en diverses familles naturelles; ainsi le chlore, le brome, l'iode, sont voisins les uns des autres; l'oxygène se lie au soufre, au sélénium; l'azote, au phosphore, etc.

On ne saurait trop faire ressortir ces analogies; ce sont elles qui indiquent l'ordre dans lequel doivent être étudiés les métalloïdes. Néanmoins, au début de ce livre, il me semble que la rigueur de l'exposition doit céder à l'exigence de l'enseignement élémentaire. Comme nous voulons que les connaissances théoriques, l'étude des poids moléculaires et des poids atomiques, l'établissement des symboles et des formules découlent des faits eux-mêmes, nous commencerons par étudier *l'hydrogène*, *l'oxygène*, et leur combinaison, *l'eau*. Possédant l'histoire de l'eau, nous pourrons y rattacher les théories, les exposer d'une façon plus claire, les rendre plus palpables pour ainsi dire, et il nous sera permis de continuer l'étude des métalloïdes en reprenant l'ordre logique, la classification en familles naturelles que nous aurons un instant sacrifiée.

CHAPITRE PREMIER

HYDROGÈNE. — OXYGÈNE

HYDROGÈNE

5. L'hydrogène fut découvert en 1766 par Cavendish. Il n'a été trouvé à l'état libre que dans les gaz des solfatares d'Islande et les fumerolles de la Toscane. Combiné avec l'oxygène, il constitue l'eau; de là son nom : générateur de l'eau ($\upsilon\delta\omega\rho$, eau; $\gamma\epsilon\nu\nu\alpha\omega$, j'engendre).

Il entre dans la composition de presque toutes les matières organiques.

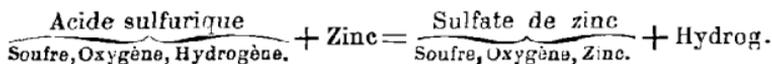
On peut l'extraire de l'eau en décomposant celle-ci par un corps qui s'empare de l'oxygène et met l'hydrogène en liberté. Tels sont le potassium, le sodium, qui agissent à la température ordinaire. On renverse sur le mercure une petite éprouvette pleine d'eau, on y introduit un morceau de sodium bien décapé, et l'on voit les bulles d'hydrogène se réunir à la partie supérieure de l'éprouvette. Ce procédé n'est pas applicable à la préparation d'une quantité notable d'hydrogène. Quand on veut le retirer de l'eau, on décompose celle-ci par un métal qui n'agit qu'à une haute température, le fer. On chauffe du fer au rouge dans un tube de porcelaine ou dans de grandes cornues de fonte, et l'on y fait arriver un courant de vapeur d'eau; le fer s'empare de l'oxygène de l'eau, et l'hydrogène se dégage.

Comme nous le verrons plus loin, l'eau est décompo-

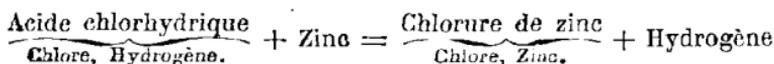
sée par la pile en oxygène, qui se rend au pôle positif, et en hydrogène, qui se rend au pôle négatif.

Dans les laboratoires, on prépare l'hydrogène en mettant à profit l'action du zinc sur l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique est une combinaison qui renferme du soufre, de l'oxygène et de l'hydrogène. Quand ce corps est mis en contact avec le zinc, le métal déplace l'hydrogène qui se dégage. La réaction est représentée de la manière suivante :



On peut remplacer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique :



Nous verrons plus tard comment on peut exprimer la réaction à l'aide de formules abrégées.

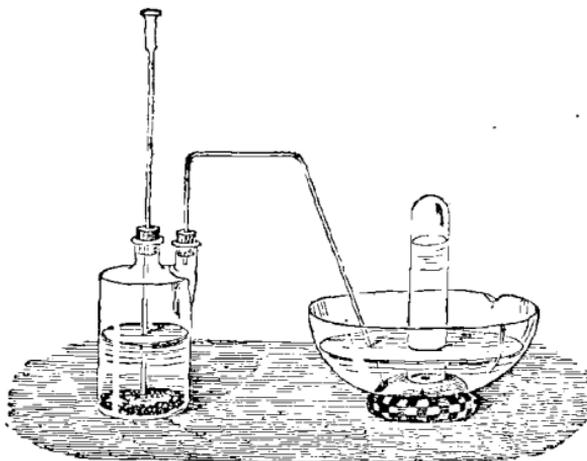


Fig. 1. — Préparation de l'hydrogène.

On emploie (fig. 1) un flacon à deux tubulures dont l'une porte un tube de dégagement et l'autre un tube à

entonnoir. On place dans le flacon des lames de zinc, puis on y verse de l'acide sulfurique étendu de huit fois son volume d'eau. On ajoute cette quantité d'eau pour dissoudre le sulfate de zinc au moment de sa formation : sans cela, comme il est solide, il empâterait le métal et empêcherait l'action de celui-ci sur l'acide sulfurique. On recueille le gaz dans une éprouvette pleine d'eau et renversée sur l'eau.

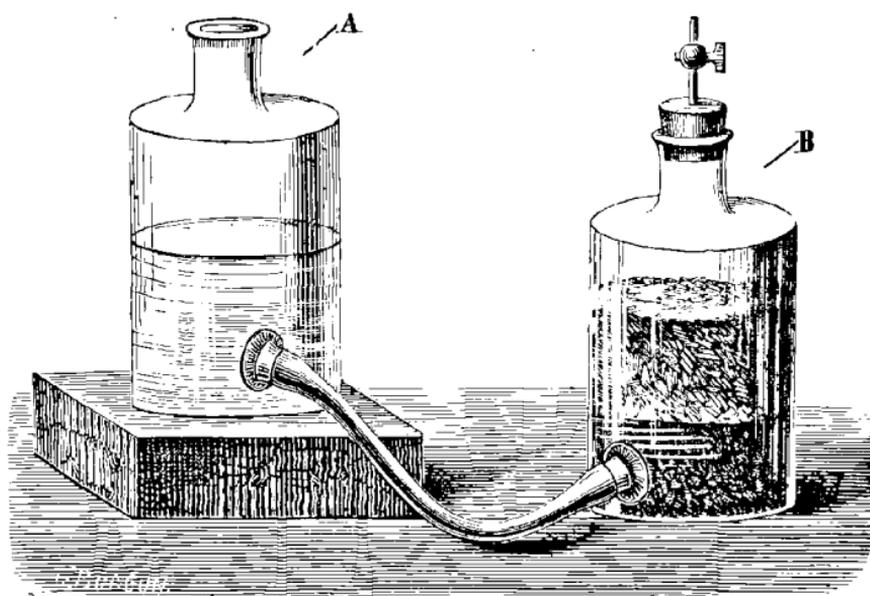


Fig. 2. — Appareil à production d'hydrogène.

Si l'on veut avoir de l'hydrogène sec, on le fait passer dans des tubes pleins de chlorure de calcium qui absorbe l'humidité, et on le recueille sur le mercure.

On fait fréquemment usage dans les laboratoires d'un appareil à production intermittente. Cet appareil (fig. 2) est formé de deux flacons d'égal volume, munis à leur partie inférieure de tubulures réunies par

un large tube de caoutchouc. Le flacon B est rempli de zinc disposé sur un lit de verre cassé, et son goulot est fermé par un bouchon à robinet auquel on adapte un tube de dégagement. Le flacon A reçoit de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique. Pour faire fonctionner cet appareil, on ouvre le robinet du flacon B; aussitôt l'acide pénètre dans ce flacon, se trouve au contact du zinc, et de l'hydrogène se dégage. Si l'on ferme alors le robinet, le gaz continuant à prendre naissance s'accumule dans le flacon B, et par sa tension repousse le liquide acide dans le flacon A. Quand l'acide est descendu au-dessous du niveau du zinc, l'action s'arrête; si l'on ouvre de nouveau le robinet, le dégagement de gaz recommence. Par la disposition de cet appareil, on ne consomme de zinc et d'acide que lorsqu'on utilise l'hydrogène produit par la réaction.

L'hydrogène qu'on obtient ainsi n'est pas rigoureusement pur, car le zinc lui-même renferme des substances étrangères, carbone, soufre, phosphore, arsenic, qui se combinent à l'hydrogène de manière à former des composés gazeux. Pour obtenir de l'hydrogène pur, on doit le faire passer dans une série de tubes absorbants et de flacons laveurs, renfermant d'abord de la potasse pour retenir l'acide entraîné mécaniquement, de l'acétate de plomb pour fixer l'hydrogène sulfuré, de l'azotate d'argent pour l'hydrogène arsénié, du sublimé corrosif pour l'hydrogène phosphoré.

6. L'hydrogène pur est un gaz incolore, insipide, inodore; c'est le plus léger de tous les gaz : la densité de l'air étant 1, celle de l'hydrogène est de 0,0693, c'est-à-dire qu'il est 14,44 fois plus léger que l'air. Un litre d'hydrogène pèse 0^g,0893, tandis qu'un litre d'air pèse 1^g,293. Le volume occupé par 1 gramme d'hydrogène

t.

est de 11 litres 17 : de là son emploi pour gonfler les aérostats.

Cette grande différence de densité de l'hydrogène et de l'air permet de transvaser l'hydrogène d'une éprouvette dans une autre. L'éprouvette pleine d'hydrogène étant disposée l'ouverture en bas sur une éprouvette pleine d'air, on retourne l'appareil, et on constate au bout de quelques instants que l'hydrogène a passé dans l'éprouvette supérieure, qui d'abord renfermait de l'air (fig. 3).

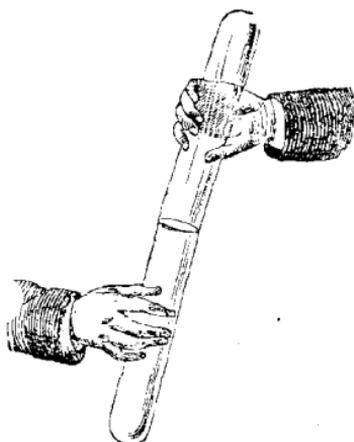


Fig. 3. — Transvasement de l'hydrogène.

L'hydrogène a été considéré, jusqu'à l'année dernière, comme un gaz permanent, de même que l'oxygène et l'azote. M. Raoul Pictet a réussi à le liquéfier par un abaissement de température de 140 au-dessous de zéro et une pression de 650 atmosphères. L'hydrogène liquide s'est même solidifié par l'évaporation.

7. L'hydrogène est le seul gaz qui ait une conductibilité appréciable pour la chaleur; aussi son pouvoir refroidissant est-il plus considérable que celui des

autres gaz. On le démontre au moyen de l'appareil ci-contre (fig. 4).

Dans un tube de verre AB, fermé à chaque extrémité par un bouchon de liège, on introduit un fil de platine CD dont les deux extrémités peuvent être mises en communication avec une pile de dix à douze éléments Bunsen. De plus, chaque bouchon est traversé par deux petits tubes AE, BF au moyen desquels on peut faire passer un courant gazeux dans le tube AB. Quand le courant passe à travers le fil de platine, celui-ci s'échauffe et devient rouge, et, si l'on fait circuler dans le tube AB de l'azote, de l'oxygène, de



Fig. 4. — Pouvoir refroidissant de l'hydrogène.

l'acide carbonique, on n'observe aucun phénomène, tandis qu'en y dirigeant un courant d'hydrogène on voit le fil de platine perdre sa couleur rouge. C'est que l'hydrogène est meilleur conducteur de la chaleur que les autres gaz, et qu'il refroidit le fil de platine au-dessous de la température rouge.

8. L'hydrogène possède la propriété de se fixer sur certains métaux; ainsi Graham a observé que le palladium chauffé à 90° dans une atmosphère d'hydrogène absorbe 643 fois son volume de ce gaz; à 245°, il en absorbe 526 vol. Dans le vide, une partie de l'hydrogène absorbé se dégage à 0°, mais la majeure partie n'est mise en liberté que vers 200°; il y a donc là une véritable combinaison.

En prenant un fil de palladium pour électrode négative dans l'électrolyse de l'eau acidulée, Graham a même pu lui faire absorber 936 fois son volume d'hydrogène. Le palladium renferme alors 4,68 0/0 d'hydrogène, et sa densité est réduite de 12,38 à 11,79.

Les propriétés de l'hydrogène allié au palladium sont celles d'un métal que Graham a appelé *hydrogénium*. L'alliage de palladium et d'hydrogène a une ténacité considérable; Graham avait même cru qu'il est magnétique, propriété que ne possèdent ni le palladium, ni l'hydrogène, mais des observations dues à Wiedemann ont montré que cet alliage préparé avec du palladium pur n'est pas magnétique; et si Graham a observé cette propriété, c'est qu'il avait employé un palladium renfermant un peu d'oxyde de fer; ce dernier, en se désoxydant, donnait du fer magnétique par l'action de l'hydrogène.

Cette conductibilité de l'hydrogène pour la chaleur, cette propriété de s'allier aux métaux, ainsi que l'ensemble de ses caractères chimiques, le rapprochent des métaux. Aussi est-ce un élément à part, et l'on peut dire que la famille de l'hydrogène est composée de l'hydrogène lui-même.

9. On sait que les gaz ont la propriété de se diffuser, c'est-à-dire de passer à travers les parois poreuses, les membranes végétales ou animales. La vitesse de diffusion étant en raison inverse de la racine carrée des densités, on conçoit que l'hydrogène se diffuse beaucoup plus rapidement que tous les autres gaz. On peut mesurer cette diffusibilité à l'aide d'un tube de verre plein de gaz hydrogène, placé sur la cuve à mercure et fermé à sa partie supérieure par une plaque de graphite. On voit peu à peu le niveau du mercure s'élever dans le tube, parce que l'hydrogène passe ra-

pidement à travers les pores du morceau de graphite, tandis que l'air qui le remplace pénètre beaucoup plus lentement dans le tube. Quand le mercure a cessé de monter, on constate que l'hydrogène s'est diffusé environ 4 fois plus vite que l'air.

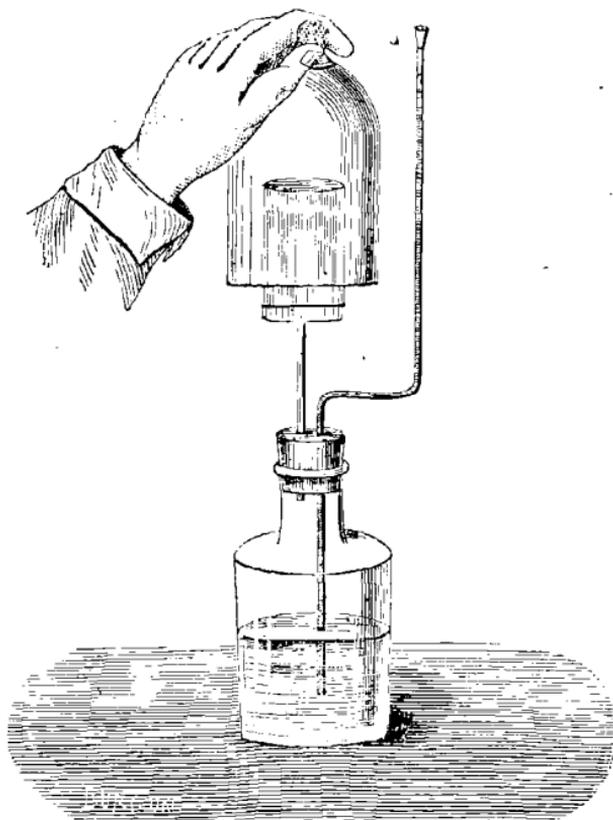


Fig. 5. — Diffusibilité de l'hydrogène.

10. On peut aussi mettre en évidence cette diffusibilité de l'hydrogène à l'aide de l'expérience suivante (fig. 5).

Un vase de terre poreuse fermé par un bouchon est mis en communication à l'aide d'un tube avec un

flacon à deux tubulures renfermant de l'eau colorée par de la cochenille; la seconde tubulure porte un long tube de verre. Si l'on recouvre le vase poreux avec une cloche pleine de gaz hydrogène, celui-ci pénètre immédiatement dans le vase poreux et amène à l'intérieur de l'appareil une augmentation subite de pression qui chasse le liquide coloré et le fait monter dans le tube de verre.

11. L'hydrogène est impropre à la respiration et à

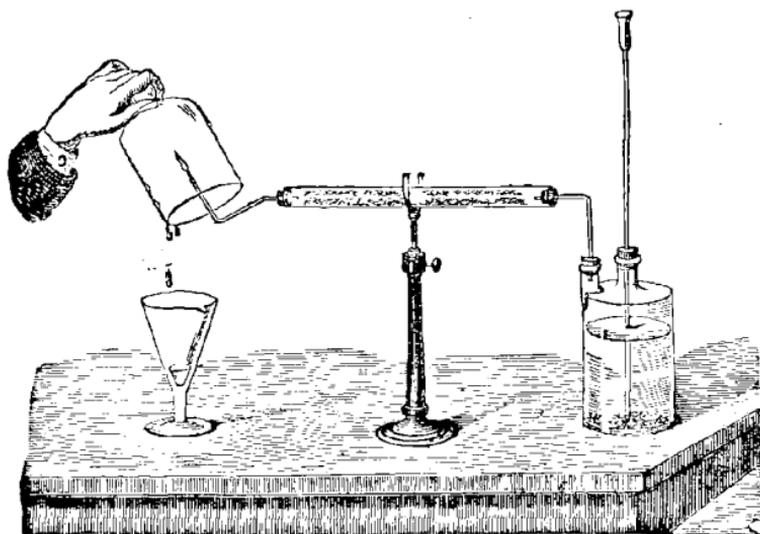


fig. 6. — Combustion de l'hydrogène.

la combustion. Lorsqu'on plonge une allumette dans une éprouvette pleine d'hydrogène, elle s'éteint, mais l'hydrogène est lui-même combustible.

Un jet de gaz hydrogène brûle avec une flamme pâle en se combinant avec l'oxygène. Le produit de cette combustion est de l'eau, comme on peut s'en assurer en faisant brûler de l'hydrogène desséché sur de la ponce sulfurique, et recouvrant le jet de gaz enflammé d'une cloche de verre desséchée avec soin

(fig. 6). On voit la cloche se recouvrir d'une buée, et bientôt des gouttelettes d'eau viennent ruisseler sur ses parois.

La flamme de l'hydrogène développe une grande quantité de chaleur, surtout lorsque la combustion a lieu dans une atmosphère d'oxygène pur; nous reviendrons sur ce fait et son application en traitant de la combustion.

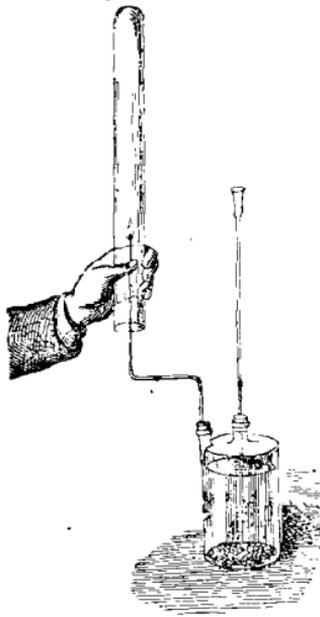


Fig. 7. — Harmonica chimique.

On peut aussi déterminer la combustion de l'hydrogène au moyen du platine. Lorsqu'on prend du platine réduit en éponge, c'est-à-dire à l'état d'une masse poreuse et légère, et qu'on y dirige un courant de gaz hydrogène, celui-ci, se condensant dans les pores du platine, se trouve porté à une température assez élevée pour prendre feu. Cette propriété de l'hydrogène a été appliquée à la fabrication d'un petit appareil, connu

sous le nom de *briquet de Gay-Lussac*, et à l'aide duquel on peut allumer une lampe amenée dans un courant d'hydrogène enflammé. Ce briquet fonctionne irrégulièrement, et l'usage ne s'en est pas conservé.

12. Lorsqu'on fait brûler un jet d'hydrogène dans un tube de verre maintenu verticalement, on voit la flamme se rétrécir, et l'on entend un son dont la gravité varie avec la position de la flamme et la dimension du tube. C'est ce qu'on appelle l'*harmonica chimique* (fig. 7).

L'hydrogène est incapable d'entretenir la respiration, mais il n'est pas délétère. M. Regnault a fait vivre des animaux dans des atmosphères artificielles renfermant 76 d'hydrogène et 24 d'oxygène.

OXYGÈNE

13. L'oxygène fut découvert en 1774 par Priestley. Très-répandu dans la nature, il forme environ le cinquième de l'air atmosphérique, où il existe à l'état de mélange. Sa combinaison avec l'hydrogène constitue l'eau. En outre, presque toutes les roches, tous les minéraux le contiennent au nombre de leurs éléments.

On peut obtenir l'oxygène par divers procédés.

L'un d'eux, qui n'a plus qu'un intérêt historique (voyez le chapitre *Air*), consiste à chauffer dans un petit ballon un corps rouge, connu sous le nom d'oxyde de mercure, et qui par l'action de la chaleur se dédouble en mercure et en oxygène. Le mercure se condense dans les parties froides de l'appareil, et l'oxygène est recueilli dans une éprouvette renversée sur la cuve à eau.

Le procédé habituel consiste à décomposer par la chaleur un sel formé de chlore, de potassium et d'oxygène, appelé *chlorate de potassium*. Chauffé à une température voisine du rouge, le chlorate de potassium entre en fusion, puis se décompose en perdant son oxygène, tandis qu'il reste dans la cornue une combinaison de chlore et de potassium, le chlorure de potassium. La décomposition du chlorate de potassium est favorisée par la présence de certains oxydes métalliques, tels que le peroxyde de manganèse, l'oxyde

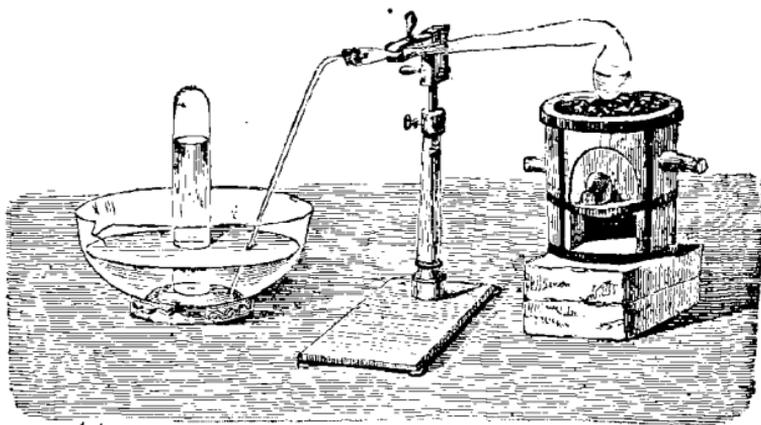


Fig. 8. — Préparation de l'oxygène par le chlorate de potassium.

de cuivre. Pour obtenir facilement de l'oxygène, on chauffe, dans une cornue, du chlorate de potassium mélangé du huitième de son poids de bioxyde de manganèse; la décomposition du chlorate de potassium et la mise en liberté de l'oxygène ont lieu vers 200° seulement (fig. 8).

Dans cette réaction, le chlorate seul se décompose, et l'oxyde de manganèse se retrouve intact, mélangé avec le chlorure de potassium. L'oxyde de manganèse semble donc n'exercer qu'une action de présence, et l'on a formulé cette idée en supposant l'existence d'une

force de présence ou *catalytique*. C'est là une création inutile et qui n'apporte aucune explication satisfaisante du fait. Dans la plupart des cas, où l'on a invoqué pendant longtemps la prétendue force catalytique, on est arrivé depuis à se rendre compte du phénomène par un examen plus attentif des diverses phases de la réaction ; les corps qui semblent n'agir que par leur présence prennent part à des réactions intermédiaires, après lesquelles ils sont régénérés.

Dans la circonstance actuelle, le chlorate de potassium abandonne son oxygène au bioxyde de manganèse en donnant un nouveau composé oxygéné de manganèse plus riche en oxygène que le bioxyde. Mais ce nouveau composé est facilement décomposable par la chaleur, et se dédouble en abandonnant l'oxygène qu'il avait reçu du chlorate et régénérant l'oxyde primitif. Ce dernier a, pour ainsi dire, servi de moyen de transport à l'oxygène du chlorate.

Un procédé industriel d'obtention de l'oxygène, dû à M. Tessié du Motay, est fondé sur la décomposition du permanganate de sodium. Nous l'indiquerons en traitant du *manganèse*.

On prépare aussi l'oxygène par la décomposition au rouge de l'acide sulfurique qui se détruit en donnant du gaz sulfureux, de l'oxygène et de l'eau (voyez *Acide sulfurique*).

14. L'oxygène est un gaz incolore sans saveur, plus dense que l'air, d'une densité de 1,10563. Un litre d'oxygène à 0° et sous la pression de 0,76 pèse 1^{gr}, 437.

Lorsqu'on soumet l'oxygène à une pression de 300 atmosphères et à un froid de — 29°, il conserve l'état gazeux ; mais, si on le détend subitement, on voit apparaître un brouillard intense dû à la formation d'oxygène liquide (Cailletet). M. Raoul Pictet a liquéfié direc-

tement l'oxygène sous une pression de 320 atmosphères et à une température de -140° .

15. COMBUSTION. — Lorsque le bois, le charbon, la houille, le gaz d'éclairage, l'huile de nos lampes brûlent au contact de l'air, c'est que leurs éléments se combinent avec l'oxygène de l'atmosphère, et c'est à cette combinaison qu'on a donné le nom de *combustion*.

Quelques substances se combinent avec l'oxygène à la température ordinaire et prennent feu quand elles sont au contact de l'air : tels sont le phosphore, le fer très-divisé, le zinc-éthyle ; mais ce sont là des exceptions. Pour la plupart des corps, nous sommes obligés de les allumer, c'est-à-dire que la combinaison des nos combustibles avec l'oxygène n'a lieu qu'à une température plus ou moins élevée, et qu'il nous faut les porter d'abord à cette température pour déterminer la combustion. Une fois qu'elle est commencée, le corps en brûlant dégage de la chaleur et se trouve à une température suffisante pour continuer à brûler.

Comme l'oxygène, dans l'air, est mélangé à quatre fois environ son volume d'un gaz inerte, l'azote, il est évident que les combustions sont bien plus vives dans l'oxygène pur que dans l'air.

En effet, un morceau de bois ne présentant plus qu'un point en ignition se rallume instantanément quand on le plonge dans l'oxygène. Le charbon, le phosphore, le soufre brûlent avec un bien plus grand éclat et sont bien plus rapidement consumés dans l'oxygène que dans l'air.

Certains métaux dont l'oxydation est lente dans l'air, même à la température rouge, s'enflamment et brûlent dans une atmosphère d'oxygène. Prenons une mince spirale de fer à laquelle nous avons fixé un petit morceau d'amadou allumé, et plongeons le tout dans un

flacon plein d'oxygène : nous voyons bientôt la combustion de l'amadou se propager au fer qui s'enflamme. Le métal se combine à l'oxygène en projetant de tous côtés des étincelles formées d'oxyde de fer porté à la température rouge, et la combustion continue tant que le fer trouve de l'oxygène pour s'y combiner.

Le magnésium, déjà si éblouissant quand il est enflammé à l'air libre, brûle dans l'oxygène pur avec un tel éclat que l'œil ne peut le supporter.

Toutes ces combinaisons de l'oxygène où nous voyons se produire de la chaleur et de la lumière sont des phénomènes de combustion dans le sens ordinaire de ce mot. Ce sont elles que nous utilisons dans nos appareils de chauffage et d'éclairage, suivant que nous voulons avoir de la chaleur ou de la lumière. Nos combustibles, nos substances éclairantes brûlent, parce que leurs éléments, charbon et hydrogène, se combinent à l'oxygène pour fournir de nouveaux produits, et que ces réactions donnent lieu à des phénomènes calorifiques et lumineux.

Notons bien que l'intensité de la chaleur et celle de la lumière ne sont pas forcément en corrélation l'une avec l'autre : ainsi, la flamme de l'hydrogène, pâle, peu éclairante, est cependant très-chaude.

Quand on utilise les phénomènes de la combustion, on se propose d'obtenir soit de la lumière, soit de la chaleur.

Pour augmenter la production de chaleur, il suffit d'activer la rapidité de la combustion en fournissant au combustible une grande quantité d'oxygène. C'est à quoi l'on arrive dans nos foyers, dans les forges, par l'usage du soufflet à l'aide duquel on envoie à chaque instant de nouvelles portions d'air, c'est-à-dire d'un mélange renfermant de l'oxygène.

Cependant il ne faut pas fournir au combustible une trop grande quantité d'air, car cet air, étant froid, peut abaisser suffisamment la température du corps pour empêcher sa combustion. Ainsi une bougie, qui brûle plus activement dans un faible courant d'air, s'éteint quand on la souffle vigoureusement. C'est pour une raison analogue qu'on injecte de l'air chaud dans les hauts fourneaux, afin d'activer la combustion sans abaisser la température.

16. Si l'on veut obtenir des températures excessivement élevées, on se sert alors d'oxygène pur et on choisit un combustible pur qui se combine intégralement à l'oxygène; ce combustible est l'hydrogène, et l'on règle l'arrivée des deux gaz de manière à n'employer que les quantités nécessaires à leur combustion complète. Ces conditions de combustion sont réalisées dans le chalumeau à gaz *oxy-hydrique*.

Sans entrer dans la description détaillée de cet appareil, il suffit de dire qu'il est formé par un ajutage auquel viennent se joindre deux tubes munis de robinets et communiquant l'un avec un réservoir d'hydrogène, l'autre avec un réservoir d'oxygène. On commence par dégager un courant d'hydrogène, de manière à chasser l'air que renferme l'ajutage commun auquel se rendent les deux tubes, puis on ouvre le robinet du tube à oxygène. Ce dernier vient se mêler à l'hydrogène; on allume ce mélange, et la combustion a lieu à l'orifice de l'ajutage. La température produite par cette combustion est excessivement élevée; une aiguille à tricoter, placée dans la flamme, brûle rapidement en lançant de tous côtés de brillantes étincelles d'oxyde de fer. L'emploi du chalumeau à gaz oxy-hydrique a permis à MM. Deville et Debray de fondre facilement le platine et l'iridium, qui n'entrent en fusion qu'au-dessus de 2000°.

17. Les flammes sont produites par la combustion des gaz. Pour qu'une flamme ait de l'éclat, il faut qu'elle tienne en suspension des particules solides qui s'échauffent et sont portées à l'incandescence; la flamme de l'hydrogène, qui produit cependant une si haute élévation de température, est peu éclairante.

Si le gaz d'éclairage, dans un bec ordinaire, nous donne une flamme éclairante, c'est qu'il renferme de l'hydrogène et du carbone. Ce gaz hydrocarboné se décompose en partie à l'intérieur de la flamme, en donnant des particules de charbon qui deviennent incandescentes et sont ensuite entraînées à la partie extérieure, où elles se comburent au contact de l'air. Quand une lampe fume, c'est que le charbon mis en liberté par la décomposition de l'huile au centre de la flamme n'est pas entièrement brûlé à l'extérieur. Mais, d'un autre côté, si la combustion des éléments du combustible est immédiate, la flamme est sans éclat; on observe ce fait en soufflant de l'air dans une lampe d'émailleur. Tous les éléments du gaz étant instantanément brûlés, sans qu'il y ait de particules de charbon mises en liberté, le jet gazeux devient moins lumineux.

Il suffit donc, pour rendre une flamme lumineuse, si elle est suffisamment chaude, de lui fournir un corps solide qu'elle pourra échauffer et porter à l'incandescence.

Ainsi une flamme de lampe d'émailleur où l'on dirige un courant d'air devient très-éclairante, si l'on place sur son trajet un petit treillis de fils de platine.

Les corps solides non combustibles, la chaux, la magnésie, se comportent comme les fils de platine; quand on dirige sur un morceau de magnésie la flamme peu éclairante, mais très-chaude du chalu-

meau oxy-hydrique, cette magnésie est portée au rouge blanc et rend la flamme très-lumineuse.

18. Toutes ces combustions sont dites combustions vives, parce qu'elles ont lieu avec chaleur et lumière; ce sont des oxydations. Il est aussi des phénomènes d'oxydation dans lesquels la chaleur et la lumière ne sont pas toujours appréciables. On les désigne sous le nom de combustions lentes.

Telle est l'oxydation du fer, qui, dans un air humide, se transforme peu à peu en rouille. Si, au contraire, on projette à l'air du fer dans un grand état de division, il y a combustion vive et passage immédiat du fer à l'état d'oxyde. La quantité de chaleur développée est donc, comme nous l'avons vu plus haut, en rapport avec l'énergie de l'oxydation.

La respiration elle-même n'est qu'une combustion lente, dans laquelle il est facile de constater la production de chaleur.

L'oxygène de l'air introduit par la circulation dans les poumons se fixe sur les globules sanguins et est entraîné dans les capillaires, où il se combine avec le charbon et l'hydrogène des tissus : les produits de cette combustion, acide carbonique et eau, circulent avec le sang veineux et sont rejetés par le poumon, siège des échanges gazeux de l'organisme.

Cette étude de l'oxydation, qui a réuni, dans un même ordre de phénomènes, les combustions ordinaires et la respiration, est due au beau génie de Lavoisier.

19. Comme les combustions sont le plus ordinairement des actes d'oxydation, il ne faut pas croire néanmoins que ceux-ci seulement s'accomplissent avec production de chaleur et de lumière. Bien des réactions chimiques sont également accompagnées de phénomènes calorifiques et lumineux; telle est la combinai-

son de l'antimoine avec le chlore, du soufre avec le cuivre, etc. Le nom de combustion, d'une façon générique, s'applique donc à toutes les réactions chimiques où l'on observe formation de chaleur et de lumière; mais dans le sens habituel du mot, quand on parle de combustion sans autre spécification, on a toujours en vue un acte d'oxydation.

En parlant de l'hydrogène, nous avons dit qu'en brûlant au contact de l'air il se combine avec l'oxygène, et que le produit de cette combinaison est de l'eau. Nous voici donc arrivés à l'étude de ce corps important, à propos duquel nous pourrions exposer les lois qui régissent les combinaisons, et les théories qu'on a déduites de la généralisation des faits

CHAPITRE II

EAU. — DES EAUX. — EAUX POTABLES

Eau : Analyse, synthèse. — Propriétés physiques. — Propriétés chimiques. — Des eaux. — Caractères et analyse des eaux potables. — Hydrotimétrie.

EAU

20. Cavendish avait observé le premier la production de l'eau dans la combustion de l'hydrogène ; mais, cherchant à se rendre compte de ce phénomène par la théorie du phlogistique, il en avait méconnu la nature. C'est à Lavoisier qu'est due la connaissance de la composition de l'eau, et les expériences de ses successeurs n'ont fait que confirmer la vérité des observations du grand chimiste français, en fixant cependant d'une manière plus rigoureuse les rapports des éléments constituants de l'eau.

On arrive à démontrer la composition de l'eau, soit par analyse, soit par synthèse.

21. Les procédés analytiques sont de divers ordres :

1° Lavoisier dirigeait de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge. Le fer s'emparait de tout l'oxygène, et l'hydrogène qui se dégageait était recueilli sur le mercure. En connaissant le poids de l'eau employée, l'augmentation de poids du fer et le volume de l'hydrogène dégagé, volume dont on déduisait le poids du

gaz, on avait tous les éléments pour connaître les quantités pondérales d'hydrogène et d'oxygène qui entrent dans la composition de l'eau.

2^o On peut aussi décomposer l'eau par voie électrolytique. Dans un verre renfermant de l'eau additionnée de sel marin pour la rendre meilleure conductrice de l'électricité, on renverse de petits tubes gradués remplis d'eau ; dans l'un d'eux se rend l'électrode positive d'une pile ; dans l'autre, l'électrode négative (fig. 9).

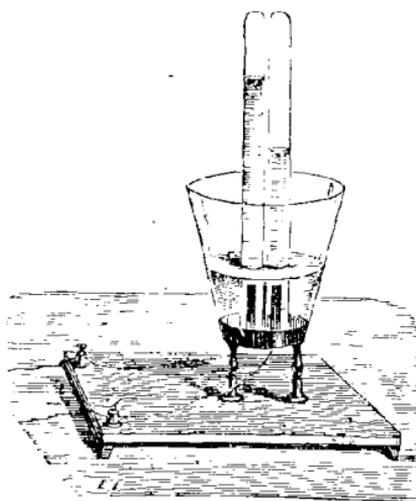


Fig. 9. — Analyse de l'eau par la pile.

Sous l'influence du courant électrique, l'eau est décomposée ; l'hydrogène se rend au tube correspondant au pôle négatif, tandis que l'oxygène se réunit dans le tube qui correspond au pôle positif, et l'on constate que le volume d'hydrogène mis en liberté est exactement double de celui de l'oxygène.

Cette analyse de l'eau, faite pour la première fois en 1800 par les physiiciens anglais Carlisle et Nicholson, nous apprend que l'eau renferme 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène.

Comme on connaît la densité de ces deux gaz, on peut en déduire le poids relatif.

La densité de l'oxygène étant 1,10563, et celle de l'hydrogène 0,0693, c'est dire qu'un volume du premier pèse environ seize fois celui du second, car

$$0,0693 : 1,10563 :: 1 : 15,95.$$

Puisque, dans l'eau, il y a 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène, nous voyons que le rapport pondéral des éléments de l'eau est de 2 parties d'hydrogène pour 16 parties d'oxygène, ou en d'autres termes que 18 grammes d'eau, par exemple, renferment 2 grammes d'hydrogène pour 16 grammes d'oxygène.

22. La formation synthétique de l'eau vient à l'appui des données fournies par l'analyse. L'appareil dont on se sert, connu sous le nom d'*eudiomètre*, est essentiellement formé d'un tube en verre épais, dans lequel on introduit un mélange d'hydrogène et d'oxygène, mélange que l'on fait traverser par une étincelle électrique. L'eudiomètre le plus simple (fig. 10) est formé d'un tube en verre résistant, gradué, et muni à sa partie supérieure de deux fils minces de platine soudés dans le verre, dont les extrémités intérieures sont très-voisines. On remplit ce tube de mercure, on le renverse sur la cuve, et l'on y fait arriver un mélange de 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène. On met alors les fils de platine en communication avec les pôles d'une pile ; la combinaison des deux gaz a lieu. Quand les gaz ont été rigoureusement mesurés, ils s'unissent intégralement pour se convertir en eau et disparaissent sans laisser de résidu.

Si l'on introduisait dans l'eudiomètre des volumes égaux des deux gaz, soit 100 volumes d'hydrogène et 100 volumes d'oxygène, les 100 volumes d'hydrogène

auraient consommé seulement 50 volumes d'oxygène, et, après la réaction, il y aurait un excès de 50 volumes de ce gaz. C'est toujours, en effet, 1 volume d'oxygène qui se combine à 2 volumes d'hydrogène; ce rapport est invariable.

Le mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène a été appelé gaz *tonnant*. Si l'on enflamme ce mélange, la combinaison des deux gaz a lieu avec une violente explosion. Cette explosion a pour cause

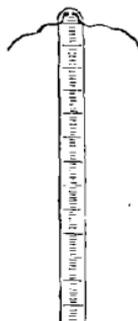


Fig. 10. -- Eudiomètre.

l'expansion considérable de la vapeur d'eau produite instantanément à une haute température, et qui, se condensant ensuite rapidement, amène une brusque rentrée de l'air dans le flacon où a lieu la détonation. Aussi, quand on fait cette expérience, comme le flacon est souvent brisé, il est nécessaire de l'entourer de linges épais, pour que les débris de verre ne soient pas projetés sur l'opérateur.

23. La méthode eudiométrique a permis à Gay-Lussac et Humboldt de déterminer la composition volumétrique de l'eau; on en déduit la composition pondérale. Comme le mesurage et la pesée des gaz présentent des difficultés sérieuses d'expérience et peuvent entraîner des causes d'erreur, il était bon de contrôler la com-

position de l'eau au moyen d'une méthode pondérale précise. C'est ce qu'a fait M. Dumas par son procédé de synthèse de l'eau.

Ce procédé est fondé sur les propriétés de l'oxyde de cuivre.

L'oxyde de cuivre est une matière noire, pulvérulente, formée par l'union de l'oxygène et du cuivre. Quand on chauffe au rouge sombre cet oxyde de cuivre et que l'on y fait arriver un courant de gaz hydrogène bien pur et parfaitement desséché, l'hydrogène se combine à l'oxygène de l'oxyde de cuivre pour former de l'eau. Comme, d'une part, on peut savoir exactement le poids de l'eau formée, que d'autre part on a pesé l'oxyde de cuivre avant et après l'opération, ce qui indique la quantité d'oxygène abandonnée par l'oxyde, on n'a plus qu'à défalquer ce poids d'oxygène du poids total de l'eau formée pour connaître la quantité de l'autre élément, l'hydrogène.

La figure 11 indique la disposition de l'appareil. A est un flacon destiné à dégager de l'hydrogène au moyen du zinc et de l'acide sulfurique. Les tubes B, C, D, E, F sont destinés à purifier l'hydrogène; le premier renferme de l'azotate de plomb pour fixer l'hydrogène sulfuré, le second du sulfate d'argent destiné à retenir l'hydrogène arsénié et l'hydrogène phosphoré; les deux autres contiennent des fragments de potasse, qui arrête l'hydrogène silicié et l'hydrogène carboné. Enfin les tubes G et H sont remplis de ponce imbibée d'acide sulfurique; ils sont eux-mêmes refroidis: ils ont pour but de dessécher parfaitement le gaz. Le petit tube I, également rempli de ponce sulfurique, sert de tube témoin pour indiquer que le gaz est complètement sec; il ne doit pas varier de poids pendant l'expérience.

2.

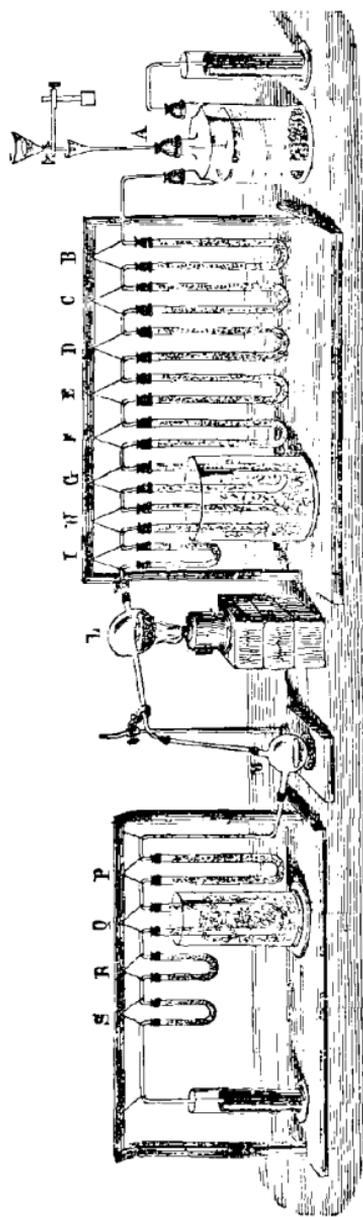


Fig. 11. — Appareil de M. Dumas pour la synthèse de l'eau.

Toutes les parties de l'appareil que nous venons de passer en revue sont donc destinées à fournir de l'hydrogène pur et sec.

La réduction de l'oxyde de cuivre s'opère dans le ballon L où l'on a introduit de l'oxyde de cuivre récemment calciné, et qu'on a pesé après y avoir fait le vide. Le ballon L étant chauffé au rouge sombre, la réduction de l'oxyde de cuivre s'opère, et l'eau formée se rend dans le ballon M, où elle se condense en partie. L'eau non condensée dans ce ballon est retenue par les tubes P, Q, R, S, qui renferment des substances avides d'eau. L'augmentation de poids du ballon M et des tubes P, Q, R, S indique la quantité d'eau formée; la perte de poids du ballon L, pesé vide d'air et refroidi après l'opération, indique la quantité d'oxygène employée pour la production de l'eau.

L'expérience a montré à M. Dumas que l'eau renferme en poids :

Hydrogène.....	11,11
Oxygène.....	88,89
	<hr/>
	100,00

C'est dire que l'hydrogène et l'oxygène sont dans le rapport de 1 à 8 ou 2 à 16. 9 grammes d'eau renferment 1 gramme d'hydrogène et 8 grammes d'oxygène.

24. Si maintenant nous voulons comparer l'eau à ses constituants sous le même état, c'est-à-dire à l'état gazeux, nous arrivons à nous demander combien de volumes de vapeur d'eau sont fournis par la combinaison de deux volumes d'hydrogène et de un volume d'oxygène; en d'autres termes, quel volume occupe la vapeur d'eau produite par cette combinaison.

L'expérience et le raisonnement permettent également d'arriver à résoudre ce problème.

L'expérience se fait au moyen de l'appareil représenté par la figure 12.

Il se compose d'un eudiomètre B en communication par un tube en caoutchouc avec un tube vertical. L'eudiomètre B est enveloppé d'un manchon C dont

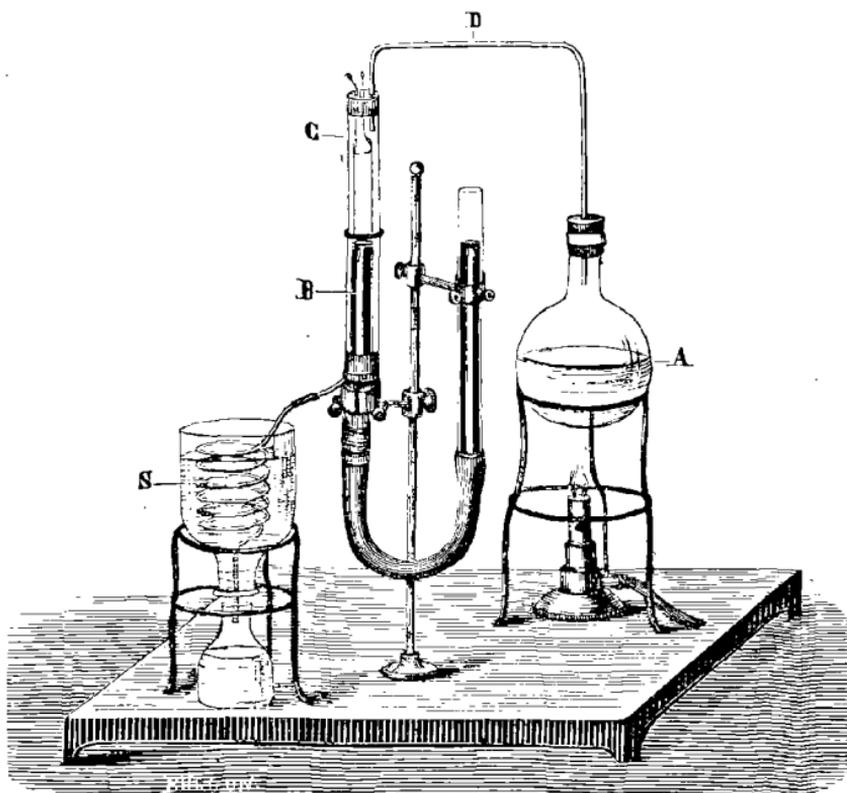


Fig. 12. — Synthèse de l'eau.

la partie supérieure est traversée par les deux fils de platine de l'eudiomètre. Le manchon C est en communication avec un ballon A dans lequel on met de l'alcool amylique, qu'on portera à l'ébullition et dont la vapeur arrivant dans le manchon C élèvera à 130° la tempé-

rature de l'eudiomètre. Les vapeurs d'alcool amylique sont dirigées ensuite dans un serpentin S où elles se condensent.

L'eudiomètre et le tube correspondant sont placés sur une même ligne verticale, grâce à la flexibilité du tube en caoutchouc qui les rejoint, remplis de mercure et renversés sur la cuve à mercure. On fait arriver dans l'eudiomètre un mélange de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène, on retourne le tube de manière qu'il devienne vertical comme dans la figure, et l'on porte l'alcool amylique à l'ébullition. On élève le tube ouvert plus ou moins sur le support, jusqu'à ce que le niveau du mercure soit le même dans l'eudiomètre et dans le tube. On note alors sur le manchon le volume occupé par le mélange gazeux. Quand les vapeurs d'alcool amylique ont échauffé l'eudiomètre au-dessus de 100° , on met en communication les deux fils de platine de l'eudiomètre avec une bobine; la combinaison a lieu, et, comme l'eudiomètre est à une température supérieure à 100° , l'eau s'y trouve à l'état de vapeur. On rétablit alors les deux niveaux du mercure en élevant le tube ouvert, et l'on constate que le volume occupé par la vapeur d'eau dans l'eudiomètre n'est que les deux tiers du volume gazeux primitif; c'est-à-dire que les deux volumes d'hydrogène et le volume d'oxygène se sont combinés en donnant deux volumes de vapeur d'eau.

On arrive immédiatement à la même solution par le raisonnement, en connaissant la densité des gaz et celle de la vapeur d'eau. En effet, un volume d'air étant pris pour unité, la densité de l'hydrogène est de 0,0693, et celle de l'oxygène est de 1,1056. Si les 2 volumes d'hydrogène et le volume d'oxygène se condensaient en un seul volume de vapeur d'eau, il

est évident que la densité de ce volume de vapeur d'eau serait la somme des densités de ses constituants.

Cette densité serait de 1,2442, car l'eau est formée de :

$$\begin{array}{r} 2 \text{ vol. d'hydrogène pesant } 2 \times 0,0693 = 0,1386 \\ 1 \text{ vol. oxygène } \qquad \qquad \qquad = 1,1056 \\ \hline 1,2442 \end{array}$$

En d'autres termes, un volume d'eau pesant 1, un volume de vapeur d'eau pèserait 1,2442.

Mais, si nous déterminons par l'expérience la densité de la vapeur d'eau, nous trouvons que cette densité est seulement de 0,622. Ce chiffre de 0,622 est la moitié du chiffre qu'offrirait la vapeur d'eau, si les 3 volumes de gaz constituants étaient condensés en un seul volume de vapeur; il en résulte donc que ces trois volumes, en se condensant, donnent 2 volumes de vapeur d'eau.

25. Il nous est donc acquis maintenant : 1° que l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former de l'eau, dans des rapports pondéraux de 1 d'hydrogène pour 8 d'oxygène, et dans des rapports volumétriques de 2 volumes du premier pour 1 du second; 2° que la condensation due à la combinaison est d'un tiers, c'est-à-dire que les deux volumes d'hydrogène et le volume d'oxygène fournissent deux volumes de vapeur d'eau :

$$\begin{array}{r} 2 \text{ vol. hydrogène } 2 \times 0,0693 = 0,1386 \\ 1 \text{ vol. oxygène } \qquad \qquad \qquad = 1,1056 \\ \hline 2 \text{ volumes de vapeur d'eau } 1,2442 \end{array}$$

J Voici des faits précis, des relations pondérales résultant même de l'expérience. Pour arriver à réunir ces données dans une même formule qui les comprendra

toutes, il faut exposer les lois primordiales de la chimie, et aborder les théories chimiques.

C'est ce que nous ferons aussitôt que nous aurons terminé l'histoire de l'eau.

26. *Propriétés de l'eau.* — L'eau, telle que nous la fournit la nature, n'est jamais à l'état de pureté absolue; elle renferme en suspension ou en solution des matières étrangères, des sels, des gaz. Pour l'en débarrasser, on la soumet à la distillation, de manière à la réduire en vapeurs qui se séparent des substances solides et vont se condenser dans des récipients.

L'eau distillée pure ne laisse aucun résidu par l'évaporation et ne doit troubler par aucun réactif.

L'eau est liquide à la température ordinaire, transparente, inodore, insipide. Vue en petite quantité, elle est incolore, mais les grandes masses d'eau présentent une belle couleur bleue.

Par un refroidissement suffisant, elle se solidifie, se congèle. C'est ce point de congélation de l'eau qui, étant un terme fixe, a été pris pour terme de graduation inférieur du thermomètre centigrade et du thermomètre de Réaumur. Le zéro de ces instruments correspond au point de solidification de l'eau, ou, ce qui revient au même, au point de fusion de la glace, car la température de fusion de la glace est invariable. Lorsqu'une masse d'eau, dans un repos complet, est refroidie lentement, elle peut s'abaisser au-dessous de zéro sans se solidifier; mais par l'agitation elle se solidifie immédiatement, et la température remonte brusquement à zéro.

Si la température de la glace est constante pendant la durée de sa fusion, c'est que toute la chaleur empruntée au milieu ambiant est employée à la faire changer d'état. La glace, en effet, en se liquéfiant,

absorbe 79 calories, c'est-à-dire que la chaleur nécessaire pour transformer la glace à 0° en eau également à zéro serait suffisante pour élever le même poids d'eau de 0° à 79°.

L'eau solide est cristallisée : la glace est formée par l'enchevêtrement de petits cristaux qui sont des prismes à six pans ou de doubles pyramides hexagonales. La neige, qui est de l'eau congelée dans l'atmosphère, présente souvent des étoiles à six rayons réguliers.

Quand sa température s'abaisse, l'eau se contracte, et son volume diminue jusqu'à 4°, mais au-dessous de 4° elle se dilate, et la glace occupe un volume d'un dixième plus considérable que celui de l'eau à 4°. Aussi, lorsque l'eau vient à se solidifier dans des vases, elle en amène souvent la rupture en brisant les obstacles qui s'opposent à son expansion. Pendant les froids de l'hiver, on doit veiller à ce que les tonneaux, les fontaines, les tuyaux de conduite, soient vides, s'ils sont exposés à la gelée. La force d'expansion de la glace est si considérable que des bombes, des canons de fusil, peuvent être brisés quand on les remplit d'eau et qu'on les expose à un grand froid, après les avoir hermétiquement fermés.

C'est la même cause qui fait périr les végétaux pendant les grands froids; la sève, en se congelant, se dilate et déchire les vaisseaux de la plante.

Du moment que le volume de l'eau diminue jusqu'à 4°, et qu'il augmente au-dessous de cette température, c'est à 4° que se trouve le maximum de densité de l'eau. Cette densité a été choisie pour l'unité à laquelle on compare les liquides et les solides. C'est également à la température de 4° qu'on a pris 1 centimètre cube d'eau pour l'unité de poids, le gramme.

La glace et l'eau émettent des vapeurs sensibles à toutes les températures, mais l'eau n'entre en ébullition, comme tous les liquides, que lorsque sa tension de vapeur fait équilibre à la pression atmosphérique. La température constante à laquelle a lieu cette ébullition, sous la pression normale de 760 millimètres, a été choisie pour point fixe supérieur des échelles thermométriques, 80° pour le thermomètre Réaumur, 100° pour le thermomètre centigrade.

Tous les changements d'état des corps correspondent à des phénomènes thermiques; de même que la glace absorbe 79 calories pour se transformer en eau à 0°, ce qu'on appelle chaleur latente de fusion, de même l'eau, pour passer à l'état de vapeur, absorbe une grande quantité de chaleur. La chaleur latente de vaporisation de l'eau est de 537 calories, c'est-à-dire que la chaleur nécessaire pour réduire en vapeur 1 kilogramme d'eau à 100° est égale à celle qu'il faudrait pour élever, de 0° à 100°, 5^k,37 d'eau (la calorie étant la quantité de chaleur qu'absorbe 1 kilogramme d'eau pour s'échauffer de 0° à 1°).

La vapeur d'eau à 100° occupe un volume 1696 fois plus grand que le volume d'eau qui lui a donné naissance.

L'eau joue un grand rôle dans les réactions chimiques; tantôt elle agit simplement comme dissolvant, sans altérer la nature des corps avec lesquels on la met en contact; tantôt elle s'y combine, et cette combinaison détermine la forme cristalline du composé tantôt elle les décompose en se détruisant elle-même. Nous aurons souvent l'occasion d'observer ces divers ordres de phénomènes.

27. Les agents physiques peuvent décomposer l'eau; nous avons vu que le courant électrique la dédouble

en ses éléments; il en est de même de la chaleur, ainsi que l'a constaté M. Deville.

La décomposition de l'eau par la chaleur a déjà lieu vers 1200° . Quand on dirige de la vapeur d'eau dans un tube porté à la température de 1200° , une partie de l'eau se scinde en hydrogène et en oxygène. Cette décomposition partielle, qu'on désigne sous le nom de dissociation, se démontre au moyen de l'appareil suivant (fig. 13).

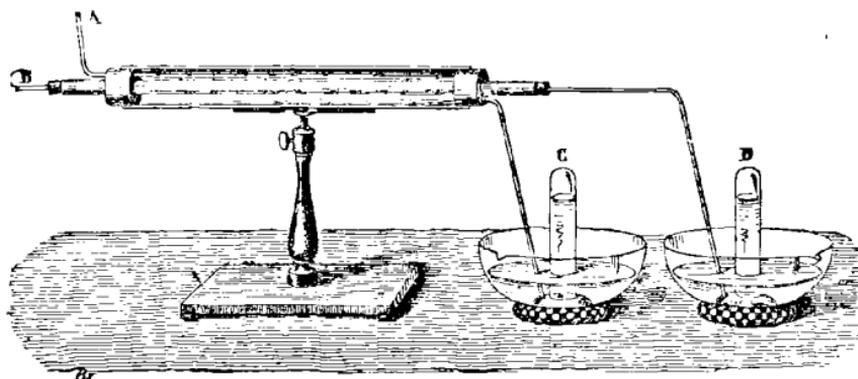


Fig. 13 — Dissociation de l'eau.

Cet appareil se compose de deux tubes concentriques, l'intérieur en terre poreuse, l'extérieur en porcelaine. Dans le tube intérieur B on fait arriver un courant de vapeur d'eau, et dans l'espace annulaire A que forment les deux tubes, un courant de gaz carbonique destiné à entraîner les gaz qui s'y trouveront.

Quand on chauffe les tubes à 1200° , la vapeur d'eau se décompose partiellement dans le tube poreux, et, comme l'hydrogène est beaucoup plus diffusible que les autres gaz, il traverse le tube poreux, passe dans l'espace circulaire où il est entraîné par le gaz carbonique et vient se rendre dans l'éprouvette C renversée sur l'eau. Dans le tube intérieur se trouve de l'oxygène

qui ne se diffuse que très-lentement et par conséquent vient se rendre dans l'éprouvette D en communication avec ce tube. On recueille donc séparément l'oxygène et l'hydrogène provenant de la dissociation de l'eau à haute température, et qui reformeraient de l'eau s'ils restaient en présence au-dessous de 1200°.

28. **Des eaux.** — Les eaux que fournit la nature sont chargées de principes étrangers en proportions variables. Suivant qu'elles sont plus ou moins propres à la boisson ou complètement inaptes à cet usage, on les distingue en eaux douces ou potables et en eaux non potables.

Les premières comprennent les eaux de pluie, les eaux de sources, les eaux de rivières et de fleuves, et les eaux de puits. Les secondes comprennent l'eau des mers et la plupart des eaux dites minérales.

29. **EAUX POTABLES.** — Toutes les eaux douces peuvent être bues par l'homme, mais elles ne sont pas toutes sans inconvénient, et il faut préciser avec soin les caractères des eaux potables.

Une eau potable de bonne qualité doit présenter les propriétés suivantes : être fraîche, limpide, sans odeur, d'une saveur agréable et très-faible, ni douce, ni amère, ni salée, renfermer de l'air en dissolution, dissoudre le savon sans former de grumeaux, et contenir une petite quantité de matières minérales dissoutes, dont le poids ne s'élève pas au-dessus de 50 centigrammes par litre.

La fraîcheur, la limpidité, le manque d'odeur, sont des qualités des eaux potables que notre goût même nous indique. La température de l'eau potable doit être de 8 à 15 degrés. Au-dessus, elle ne nous donne pas cette sensation agréable que nous recherchons; au-dessous, elle est fatigante pour l'estomac, et quel-

ques hygiénistes pensent que l'usage d'eaux trop fraîches peut amener des engorgements glandulaires.

La présence de l'air dans les eaux potables est indispensable ; les eaux non aérées sont fades, d'une digestion laborieuse. Ainsi les eaux très-pures qui proviennent de la fonte des glaciers exercent une influence fâcheuse sur la santé, parce qu'elles ne renferment pas d'air en dissolution. M. Boussingault, ayant remarqué que le goître est endémique sur les hauts plateaux des Cordilières, en attribue la production à l'usage exclusif d'eau provenant de la fonte des glaciers.

Au contraire, l'eau qui a séjourné quelque temps à l'air libre retient des gaz en dissolution, de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'azote. Un litre d'eau de Seine renferme au mois de janvier :

Azote	21 cent. cubes.
Oxygène.....	10 —
Acide carbonique.....	22 —

(Péligot.)

Le mélange des gaz dissous dans l'eau ne présente pas la composition de l'air atmosphérique ; il est plus riche en oxygène et en acide carbonique. L'air n'étant pas une combinaison, ses gaz constituants se dissolvent dans l'eau suivant leur solubilité propre.

Les différentes eaux potables ne renferment pas la même proportion de gaz ; pour qu'elles soient bonnes, elles doivent en tenir en solution de 50 à 85 centimètres cubes par litre, formés de 8 à 10 pour 100 d'acide carbonique, 27 à 30 d'oxygène, 60 à 63 d'azote.

30. Les matières salines qui existent dans les bonnes eaux potables varient de 0^{sr},13 à 0^{sr},50 par litre. Elles consistent en carbonate de chaux, 0^{sr},04 à 0^{sr},17 ; chlorures alcalins, environ le même chiffre ; sulfate de

chaux, 3 milligrammes à 2 centigrammes ; silice ou silicate, 2 à 5 milligrammes.

. Ces éléments minéraux servent non-seulement à communiquer à l'eau une légère saveur, mais encore ils sont absorbés par l'organisme. Il résulte des expériences de Chossat sur les pigeons, et de M. Boussingault sur les porcs, que toute substance saline contenue dans les eaux est utilisée du moment qu'elle peut faire partie de l'organisme. Entre autres faits, M. Boussingault a constaté qu'un porc avait fixé dans son squelette, en quatre-vingt-treize jours, une quantité de chaux s'élevant à 150 grammes, fournie tout entière par les 900 litres d'eau qu'il avait ingérés, tandis que la nourriture solide n'en avait fourni que 98 grammes. Les matières salines des eaux jouent donc un rôle important dans l'ossification.

Il ne faut pas néanmoins que les matériaux solides dépassent une certaine proportion. Les eaux qui renferment par litre plus de 0^{gr},50 de sels calcaires sont d'une digestion difficile et impropres aux usages domestiques, tels que la cuisson des légumes et le blanchissage du linge. Ces eaux sont dites eaux crues, eaux dures ou eaux lourdes ; on les appelle séléniteuses quand elles sont riches en sulfate de chaux.

Ces eaux sont impropres à la cuisson des légumes, parce que la chaux contenue en forte proportion se combine avec la caséine végétale ou légumine de l'enveloppe des haricots, des pois, des lentilles, et que ce composé calcaire très-dur ne se ramollit pas par la cuisson. D'autre part, elles ne dissolvent pas le savon, parce qu'elles le décomposent ; le savon est un stéarate de soude que les sels de chaux convertissent en stéarate de chaux insoluble.

Certaines eaux, qui ont été soumises à de fortes pres-

sions dans les couches inférieures du sol, sont chargées d'acide carbonique, et, traversant des terrains calcaires, dissolvent des quantités notables de carbonate de chaux à l'état de bicarbonate ou carbonate acide. Quand elles viennent à sourdre à la surface du sol, la pression diminuant, elles perdent de l'acide carbonique et laissent déposer du carbonate de chaux. L'eau du ruisseau de Saint-Allyre, en Auvergne, donne un dépôt si abondant, qu'un objet plongé quelques heures dans cette eau se recouvre d'une couche uniforme et solide de carbonate calcaire.

C'est également à l'état de bicarbonate que le carbonate calcaire se trouve en petite quantité dans les eaux potables; les stalactites et les stalagmites sont formées par l'évaporation lente d'eaux contenant du bicarbonate de chaux. Une goutte d'eau filtre à la partie supérieure d'une voûte; là, elle reste suspendue et s'évapore en laissant un dépôt de carbonate de chaux; une seconde goutte vient augmenter ce dépôt, et quand ce fait s'est répété non-seulement des années, mais encore des siècles, ces dépôts successifs ont formé à la voûte de la grotte des pyramides suspendues dont le sommet est tourné vers le sol et qui constituent les stalactites. D'autre part, toutes les gouttes d'eau qui ont filtré à travers la voûte ne sont pas restées suspendues; beaucoup sont tombées sur le sol et, par leur évaporation, produisent des dépôts successifs qui se transforment en pyramides à sommet dirigé vers la voûte et appelées stalagmites. Souvent les pyramides supérieures et inférieures arrivent à se réunir et forment des colonnes légères et brillantes de carbonate de chaux cristallisé.

Les sels de magnésie se trouvent souvent dans les eaux avec les sels de chaux; ils ont les mêmes inconvénients que ceux-ci; les eaux magnésiennes doivent

être rejetées. Si la proportion de sels magnésiens est supérieure à 15 ou 20 centigrammes par litre, elles ne sont plus potables et rentrent dans la classe des eaux minérales.

Les eaux douces contiennent souvent des matières organiques ; la proportion de celles-ci ne doit pas dépasser 1 milligramme par litre. Les matières organiques peuvent non-seulement se corrompre, entrer en putréfaction et communiquer à l'eau une saveur désagréable, mais encore elles lui enlèvent l'oxygène dissous et la font rentrer dans la catégorie des eaux non aérées. Toutes les eaux stagnantes sont des eaux insalubres, et les organismes qui y sont contenus ne peuvent qu'agir fâcheusement sur l'économie. Il y a lieu de penser que la mauvaise qualité des eaux dans les pays de marais contribue au développement des fièvres palustres.

31. *Eaux de pluie.* — L'eau de pluie n'est pas pure, quoique ce soit une eau distillée. La plus impure est celle qui tombe au commencement d'une grande pluie ; elle nettoie l'atmosphère et se charge des principes qui s'y trouvaient en suspension ; aussi est-elle plus riche en substances organiques et se putréfie-t-elle facilement.

Les matières que renferme l'eau de pluie varient suivant les lieux où on la recueille. On y rencontre de l'ammoniaque en plus forte proportion dans les villes qu'à la campagne ; l'eau de pluie en contient jusqu'à 4 milligrammes par litre. L'eau de brouillard, qu'on peut rapprocher de l'eau de pluie, est bien plus riche en ammoniaque, car M. Boussingault en a trouvé jusqu'à 157 milligrammes par litre dans l'eau d'un brouillard de Paris. La quantité d'ammoniaque est plus forte dans l'eau de pluie en été qu'en hiver. On rencontre aussi un

peu d'acide azotique dans les eaux de pluie, acide azotique formé dans l'atmosphère par l'union directe de l'azote et de l'oxygène, sous l'influence électrique. Aussi est-il bien plus considérable en été, où il s'en trouve 3 dixièmes de milligramme par litre, tandis que l'eau de pluie d'hiver n'en contient qu'un dixième de milligramme (Bineau).

L'eau de pluie renferme en outre des traces de chlorure de sodium, de sulfate de soude, de sulfate de chaux ; mais, d'après les analyses de M. Marchand, la totalité des principes solides fournis par l'eau de pluie ne s'élèverait qu'à 6 milligrammes par litre.

Si l'on a la précaution de rejeter les premières portions d'eau de pluie, on voit que cette eau, étant suffisamment aérée et ne renfermant pas un excès de substances minérales, est une eau douce, potable, dont on peut faire usage sans inconvénient. Et, de fait, dans les villes où manquent les eaux de sources, on recueille les eaux pluviales, et on les conserve dans des citernes. Il importe, pour assurer leur conservation, de mettre les citernes à l'abri de la lumière, parce que les organismes inférieurs ne se développent pas dans l'obscurité. Au point de vue de l'usage domestique, on peut rapprocher les eaux de pluie de l'eau distillée qu'on obtient à bord des navires au moyen de l'eau de mer, et qu'on a soin d'aérer.

Les eaux de neige et celles qui proviennent de la fonte des glaciers, les eaux des lacs, se rapprochent de l'eau de pluie par leurs éléments ; mais elles sont inférieures, parce qu'elles ne sont pas aérées.

Malgré leur petite quantité, les principes solides contenus dans l'eau de pluie n'en jouent pas moins un rôle important dans la végétation. Suivant M. I. Pierre, un hectare de terre, en Normandie, reçoit par an

50 kilogrammes de chlorures dont 44 kilogrammes de chlorure de sodium, 23 kilogrammes de sulfates et 26 kilogrammes de chaux, fournis par les eaux de pluie.

32. *Eaux de rivières et de fleuves.* — Elles sont généralement applicables aux usages journaliers ; leurs principes minéraux varient avec les terrains qu'elles traversent. La proportion des matières fixes diminue après les grandes pluies, tandis qu'elle augmente après les débordements. En outre, l'eau des fleuves, après leur passage dans de grandes villes, contient beaucoup de matières organiques qui la rendent malsaine.

Les petits cours d'eau ne peuvent être utilisés quand ils sont partiellement stagnants ; ils ne s'aèrent pas et permettent le développement d'un monde d'êtres organisés et la putréfaction des matières organiques.

On a recours aux fleuves pour fournir l'eau aux villes qu'ils traversent, mais on doit s'assurer que ces eaux ne renferment pas plus de 50 centigrammes de substances minérales par litre, et opérer la prise d'eau avant l'entrée du fleuve dans la ville.

Les sources qui sortent des terrains secondaires donnent généralement des eaux potables d'une excellente qualité ; celles qui viennent des couches gypseuses, anthraciteuses ou pyriteuses sont impotables.

33. *Eaux de puits.* — Les puits fournissent des eaux dont la qualité dépend du terrain dans lequel ils sont creusés. Les terrains calcaires de Paris donnent des eaux très-chargées de plâtre et tout à fait impropres aux usages domestiques. Ainsi l'eau du puits de l'École militaire renferme plus de 2 grammes de matières minérales par litre, dont 1^{er},32 de plâtre.

Lorsque la quantité des sels ne dépasse pas 50 centigrammes par litre, on peut se servir des eaux de puits,

mais encore faut-il se défier de l'eau des puits creusés près des habitations, des usines, car ils sont souvent infectés par des infiltrations de liquides dangereux ou d'eaux chargées de matières organiques.

34. *Analyse des eaux potables.* — Les qualités physiques, fraîcheur, limpidité, manque d'odeur, étant examinées, on doit s'assurer si l'eau est aérée, si elle est exempte de matières organiques, et quelle est la proportion de substances minérales.

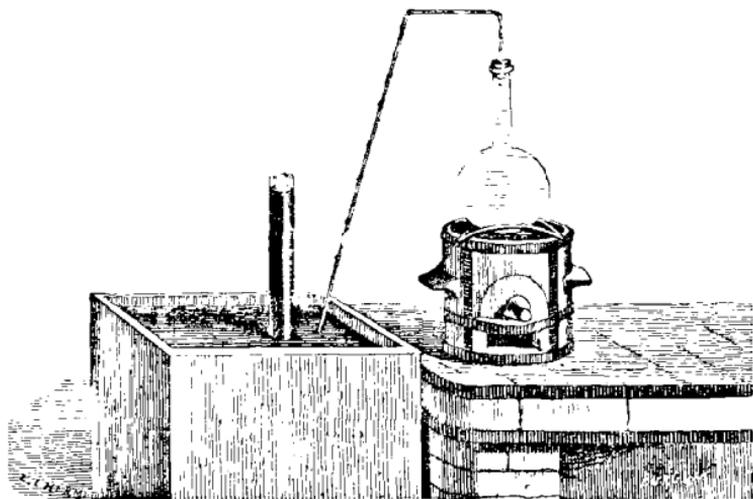


Fig. 14. — Extraction de l'air contenu dans l'eau.

Pour déterminer les proportions de l'air, on fait bouillir une quantité connue d'eau dans un ballon qu'elle remplit entièrement, et l'on mesure le gaz dégagé. Le tube abducteur, qui descend dans une éprouvette renversée sur le mercure, est également plein d'eau (fig. 14).

On reconnaît la présence des matières organiques en évaporant l'eau à siccité au bain-marie et mouillant le résidu avec l'acide sulfurique, qui les noircit. Pour

dosier la quantité de matières organiques, on pèse le résidu total obtenu par l'évaporation d'un poids donné d'eau, puis on le calcine pour détruire les matières organiques; une seconde pesée indique leur proportion.

Les principes minéraux peuvent être reconnus au moyen des divers réactifs; on les dose facilement en évaporant de l'eau et pesant le résidu après calcination. Lorsqu'une eau renferme plus de 0^{sr},25 de carbonate de chaux par litre, on le reconnaît rapidement à ce qu'elle se trouble par l'ébullition, le bicarbonate de chaux se décomposant en acide carbonique qui se dégage et en carbonate de chaux qui se précipite.

Le dosage des principes fixes de l'eau peut s'opérer rapidement au moyen d'un procédé d'analyse connu sous le nom d'*hydrotimétrie*.

35. HYDROTIMÉTRIE. — Les matériaux fixes des eaux douces sont presque entièrement formés de sels de chaux et de magnésie. Les autres substances s'y trouvent en proportions peu sensibles; il suffit donc de déterminer la proportion des premières; c'est à quoi l'on arrive au moyen de l'analyse hydrotimétrique.

Ce procédé d'analyse est fondé sur la propriété que possède le savon de donner avec l'eau distillée pure une mousse persistante, tandis que les eaux calcaires ou magnésiennes ne donnent de mousse que lorsque tous leurs sels ont été précipités par le savon à l'état de stéarate de chaux ou de magnésie. Il est donc d'une grande importance d'employer des eaux non calcaires pour le blanchissage du linge, puisqu'avec des eaux calcaires une partie du savon, se combinant avec les sels de chaux, n'est pas utilisée. Avec certaines eaux, la perte de savon peut s'élever à 12 kilogrammes par mètre cube.

Ceci étant posé, si l'on fait une solution de savon dans l'alcool et qu'on la verse goutte à goutte dans une eau calcaire, il ne se fera de mousse qu'alors que tout le sel calcaire aura décomposé une quantité correspondante de savon : pour avoir la richesse de l'eau en sels calcaires, il suffit d'avoir une solution titrée de savon.

Le mode opératoire est le suivant :

On prépare une liqueur titrée de savon en dissolvant à chaud 50 grammes de savon blanc amygdalin dans 800 grammes d'alcool à 90° et 500 grammes d'eau distillée.

On prend une quantité de cette liqueur égale à 2 centimètres cubes 4; on l'introduit dans une burette d'une contenance totale de 7 centimètres cubes (fig. 15), et l'on divise la capacité de 2 centimètres cubes 4 en 23 parties. La liqueur est telle que 22 de ces divisions renferment une quantité de solution savonneuse qui neutralise 1 centigramme de chlorure de calcium. Le n° 0 de ces divisions, placées du haut en bas de la burette, comme le montre la figure ci-contre, n'est pas marqué au premier trait, mais au second; on a constaté en effet que la quantité de solution savonneuse correspondant à cette première division est nécessaire pour amener une mousse persistante dans 40 centimètres cubes d'eau distillée pure. Au-dessous du chiffre 22, on continue à marquer sur la burette des divisions égales.

22 des divisions correspondant à 1 centigramme de chlorure de calcium, chaque division, dite *degré hydrotimétrique*, correspond à un poids de chlorure de calcium égal à

$$\frac{0^{\text{gr}},01}{22}$$

Comme on fait l'essai des eaux sur une quantité de 40 centimètres cubes, c'est-à-dire sur le 25^e d'un litre, chaque degré hydrotimétrique de solution savonneuse employé par ces 40 centimètres cubes représentera une quantité de chlorure de calcium 25 fois plus grande pour le litre. L'essai fait sur 40 centimètres

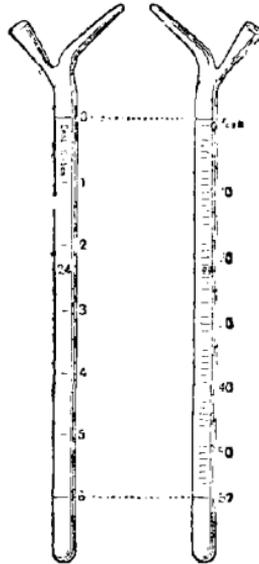


Fig. 15. — Burette hydrotimétrique.

cubes représente donc pour chaque degré hydrotimétrique un poids de chlorure de calcium par litre égal à

$$\frac{0^{\text{gr}},01}{22} \times 25 = 0,0114.$$

36. Il suffit donc, pour avoir la richesse d'une eau en sels calcaires (supposés à l'état de chlorure de calcium), de multiplier par 0,0114 le nombre de degrés hydrotimétrique consommés par 40 centimètres cubes de l'eau à essayer.

Comme les poids moléculaires des sels calcaires ne sont pas très-différents, on peut admettre, avec une exactitude suffisante pour la pratique, que le chiffre donné par l'analyse indique la quantité des sels calcaires et magnésiens, quels qu'ils soient. Ainsi, une eau qui marque 20° hydrotimétriques renferme de 0^{gr},23 à 0^{gr},24 de sels calcaires par litre.

Pour faire l'essai, on remplit la burette hydrotimétrique de la liqueur d'épreuve; on prend un flacon dans lequel un trait circulaire indique une capacité de 40 centimètres cubes, et l'on remplit cette capacité de l'eau à essayer. On ajoute alors goutte à goutte la liqueur de savon à l'aide de la burette graduée, jusqu'à ce que par l'agitation il se forme une mousse persistante. Cette mousse doit constituer à la surface du liquide une couche régulière de plus d'un demi-centimètre d'épaisseur, et se maintenir au moins dix minutes sans s'affaïsser (Boutron et Boudet).

On peut classer les eaux calcaires d'après leur degré hydrotimétrique.

Les eaux dont le titre ne dépasse pas 30° hydrotimétriques contiennent de 31 à 32 centigrammes de sels par litre; elles sont d'un excellent usage pour la boisson, le blanchissage, la cuisson des légumes.

Les eaux qui marquent de 30 à 60°, sans être insalubres, sont plus lourdes à l'estomac; elles sont impropres au savonnage du linge et à la cuisson des légumes.

Enfin, au-dessus de 60° hydrotimétriques, les eaux calcaires sont impropres à tous les usages domestiques et industriels.

37. *Purification des eaux.* — Dans les villes où l'on a recours à l'eau des fleuves, souvent limoneuse après les grandes crues et les pluies, on la purifie par le repos suivi de la filtration. Les fontaines filtrantes sont

formées de grès poreux, à travers lesquels passe l'eau en se débarrassant des particules solides qu'elle tenait en suspension ; mais si elle contient des substances organiques dissoutes, ou des gaz infects comme l'acide sulfhydrique, on est obligé de la filtrer sur le charbon de bois, qui fixe les gaz et les matières organiques.

Malheureusement, les procédés de filtration au charbon ne sont pas applicables aux grandes quantités d'eau que consomment les villes, et les eaux de Paris sont simplement purifiées par le repos dans les réservoirs et par la filtration chez les particuliers.

Lorsqu'on est obligé de se servir d'eaux lourdes, riches en sels calcaires, sulfate ou carbonate de chaux, on peut les rendre propres à la consommation en y ajoutant du carbonate de soude cristallisé, 60 centigrammes par litre, si le degré hydrotimétrique ne dépasse pas 60. Au-dessus de ce chiffre, en ajoutant à l'eau une quantité de carbonate de soude double de celle que marque le degré hydrotimétrique, on aura une eau bonne pour le lavage du linge et la cuisson des légumes, mais qui ne pourra être employée en boisson.

Le carbonate de soude agit en précipitant les sels de chaux à l'état de carbonate insoluble, qu'on sépare au moyen du filtre ou par décantation.

38. EAUX MÉDICINALES. — Les eaux médicinales ou minérales ne sont pas potables, excepté les eaux acidules et faiblement minéralisées, qui sont au contraire très-recherchées comme boissons de table.

Les eaux minérales sont divisées en sept classes, suivant la nature des principes qui y dominent. Celles qui sortent du sol à une température supérieure à 20° sont dites *thermales*.

Eaux alcalines. — Elles sont froides et renferment

des bicarbonates alcalins (eaux de Vichy, de Vals, d'Ems).

Eaux acidules. — Elles sont caractérisées par la présence du gaz carbonique; ce sont elles qu'on utilise comme boisson ordinaire; elles comprennent les eaux de Seltz, de Saint-Galmier, de Condillac.

Eaux chlorurées. — Chaudes ou froides, elles renferment du chlorure de sodium, de potassium, de magnésium (de 3 à 25 grammes par litre) (eaux de Niederbronn, Balaruc, Bourbon-l'Archambault).

Eaux sulfatées. — Caractérisées par le sulfate de magnésie, comme les eaux d'Epsom, de Sedlitz, ou par le sulfate de soude, comme l'eau de Carlsbad.

Eaux sulfureuses. — Elles contiennent des sulfures alcalins, comme les eaux des Pyrénées, et sont presque toujours thermales.

Eaux ferrugineuses. — Elles doivent leurs propriétés à la présence du fer; elles sont nombreuses: on cite les eaux de Spa, Pyrmon, Forges, Bussang.

Eaux bromurées et iodurées. — Elles contiennent des bromures et des iodures alcalins; telle est l'eau de Saxon.

39. L'eau de mer se rapproche des eaux fortement minéralisées. On y trouve de 32 à 38 grammes de principes solides par litre, formés surtout de chlorure de sodium (20 grammes par litre), de sulfate de magnésie, de chaux, de bromures et d'iodures de potassium et de sodium, etc.

On rend l'eau de mer potable par la distillation, en ayant soin d'aérer l'eau distillée.

CHAPITRE III

THÉORIES CHIMIQUES

Loi des proportions définies. — Loi des volumes. — Nombres proportionnels, équivalents. — Théorie atomique. — Hypothèse d'Avogadro et d'Ampère. — Poids moléculaires. — Poids atomiques.

40. Loi des proportions définies. — Quel que soit le procédé employé, analytique ou synthétique, pour déterminer la composition de l'eau, nous constatons que l'eau renferme une partie d'hydrogène et huit parties d'oxygène. Nous ne pouvons pas faire qu'elle renferme une plus grande quantité de l'un ou de l'autre de ses éléments.

Quand nous combinons l'hydrogène et l'oxygène dans l'eudiomètre et que nous mettons l'un d'eux en excès, nous retrouvons cet excès après que la combinaison s'est opérée.

D'après ce fait et d'après l'analyse de tous les corps connus, on a formulé cette loi fondamentale de la chimie :

« Les corps se combinent en proportions définies, »

Loi qu'on exprime encore en disant :

« Les rapports pondéraux suivant lesquels les corps se combinent sont invariables pour chaque combinaison. »

Les notions sur lesquelles est fondée cette loi ont

commencé à s'introduire dans la science après les belles recherches de Richter sur la composition des sels. Néanmoins, la loi des proportions définies n'a été établie et adoptée qu'au commencement du siècle, grâce aux travaux du chimiste français Proust, et contrairement à l'opinion de Berthollet, qui, se fondant sur des résultats analytiques défectueux, croyait que les corps peuvent se combiner en proportions variables pour donner un même composé.

41. Loi des volumes. — Si nous considérons non les rapports pondéraux, mais les rapports de volume, nous voyons que dans l'eau 2 volumes d'hydrogène, 1 volume d'oxygène se combinent pour donner 2 volumes de vapeur d'eau; les volumes constituants et les volumes constitués sont les uns et les autres dans des rapports simples. Ces rapports simples s'observent dans un grand nombre de combinaisons. Gay-Lussac, qui les a signalés le premier, a établi les lois connues sous le nom de *lois des volumes* ou *lois de Gay-Lussac* :

« 1° *Les volumes des gaz ou des vapeurs qui se combinent sont entre eux dans des rapports simples.* »

« 2° *Le volume d'un gaz composé ou de la vapeur d'un corps composé est toujours dans un rapport simple avec les volumes des gaz ou des vapeurs qui les constituent.* »

A l'appui de ces lois, citons les exemples suivants :

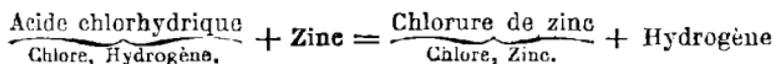
1 vol. hydrogène et 1 vol. chlore donnent. 2 vol. acide chlorhydr.
 1 vol. oxygène et 2 vol. hydrogène..... 2 vol. vapeur d'eau.
 1 vol. hydrogène et 3 vol. azote..... 2 vol. gaz ammoniac.

42. Lorsqu'un composé binaire est décomposé par un courant électrique, l'un des éléments (électro-négatif) se

rend au pôle positif, tandis que l'autre (électro-positif) se rend au pôle négatif. Pour règle de nomenclature, on a admis qu'on désignerait les composés binaires en nommant le premier le corps électro-négatif : l'eau est donc l'oxyde d'hydrogène. Comme on a découvert une seconde combinaison d'hydrogène et d'oxygène renfermant plus d'oxygène que l'eau, on a désigné cette dernière sous le nom de *protoxyde d'hydrogène*.

Ce nom nous indique simplement quels éléments renferme l'eau ; nous pourrions à la rigueur avoir une écriture plus abrégée, en représentant l'hydrogène par la lettre H, l'oxygène par la lettre O ; mais, si ces symboles ne devaient rappeler que des noms, nous ne serions guère plus avancés.

De même, quand nous représentons la préparation de l'hydrogène par l'équation



nous indiquons simplement le fait de la décomposition, mais nous ne disons rien de la quantité de zinc qui entre en réaction, de la quantité d'hydrogène mis en liberté, etc.

Il nous faut donc trouver un mode abrégé de représentation qui nous fasse connaître la nature des corps réagissants, le poids et le volume suivant lesquels ils réagissent. Ce mode abrégé de représentation nous est fourni par l'emploi des symboles et des formules.

THÉORIES CHIMIQUES

43. Nombres proportionnels, équivalents. — Si nous déterminons par l'analyse les poids des corps

qui se combinent à un poids donné d'un même élément, par exemple à 8 d'oxygène, nous constatons que ces poids représentent également les rapports pondéraux suivant lesquels ces corps se combinent entre eux.

Par exemple :

L'oxyde de potassium renferme. 8 oxygène, 39 potassium.
 L'eau 8 oxygène, 1 hydrogène.
 Le gaz hypochloreux..... 8 oxygène, 35,5 chlore.
 L'oxyde de calcium..... 8 oxygène, 20 calcium.

et si l'on examine les combinaisons que forme le chlore avec l'hydrogène, le potassium, le calcium, on trouve que :

Le chlorure de calcium renferme. 35,5 chlore, 20 calcium.
 Le chlorure de potassium..... 35,5 chlore, 39 potassium.
 L'acide chlorhydrique..... 35,5 chlore, 1 d'hydrogène.

Par conséquent, les quantités de 35,5 de chlore et de 39 de potassium, qui s'unissent à 8 d'oxygène, se combinent entre elles dans les mêmes rapports pour fournir du chlorure de potassium.

Les chiffres 35,5 du chlore, 39 du potassium, 1 de l'hydrogène, 20 du calcium représentent donc les proportions suivant lesquelles les corps se combinent; on les appelle *nombres proportionnels*.

Mais si l'on considère qu'on peut combiner avec 8 d'oxygène

39 de potassium,
 23 de sodium,
 20 de calcium,
 32,5 de zinc, etc.,

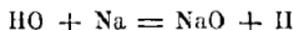
on en conclut que ces quantités s'équivalent entre elles, puisqu'elles s'unissent à un même poids d'oxy-

gène. De même, 35,5 de chlore et 8 d'oxygène, qui peuvent se remplacer dans leurs combinaisons avec les métaux, s'équivalent entre elles; de là, en généralisant à tort ces exemples, on a appelé les nombres proportionnels rapportés à 8 d'oxygène, *équivalents*.

44. Voyons maintenant quel usage nous pouvons faire des nombres proportionnels pour représenter les réactions. Plus tard, je dirai en quelques mots pourquoi l'expression d'*équivalents* est mal choisie et va au delà de l'expérimentation.

Si l'on représente les corps simples par l'initiale de leur nom français ou de leur nom latin, et qu'à chacun de ces symboles on assigne le nombre proportionnel donné par l'analyse des corps oxygénés, nous serons en possession d'un système d'écriture chimique qui nous permettra de représenter les corps par une courte formule.

L'hydrogène étant représenté par la lettre H avec le nombre proportionnel 1 et l'oxygène par la lettre O avec le nombre proportionnel 8, on écrira l'eau HO, et l'on verra que l'eau est composée de 1 partie d'hydrogène et de 8 parties d'oxygène. De même, si nous voulons formuler la décomposition de l'eau par le sodium Na, dont le nombre proportionnel est 23, l'équation



nous indique que 23 parties de sodium décomposent 9 parties d'eau, fixent 8 d'oxygène et mettent en liberté 1 partie d'hydrogène.

Les rapports pondéraux suivant lesquels s'accomplit la réaction sont donc exactement indiqués; mais ces formules ne nous disent rien des rapports de volumes. Nous ne savons pas avec la formule HO que

l'eau renferme 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène condensés en 2 volumes de vapeur d'eau. Les nombres proportionnels déterminés par la simple analyse laissent donc entièrement dans l'ombre tout ce qui a trait à la composition volumétrique des corps : et dans la formule HO, si O représente 1 volume d'oxygène, le nombre proportionnel de l'hydrogène H correspond à 2 volumes de ce gaz.

De plus, en déterminant les nombres proportionnels d'après l'analyse des composés oxygénés, nous n'avons aucune règle qui nous fasse connaître le nombre à choisir, lorsqu'un même corps se combine en diverses proportions avec l'oxygène. Tel est le cuivre, qui fournit deux combinaisons, renfermant l'une 8 d'oxygène et 63,5 de cuivre, l'autre 8 d'oxygène et 31,75 de cuivre.

Enfin, il n'est pas général, lorsque 2 corps se combinent avec un troisième, qu'ils se combinent entre eux suivant les mêmes proportions. Ainsi, nous avons

Dans le protoxyde d'azote 8 d'oxygène, 14 d'azote.
 Dans l'eau..... 8 d'oxygène, 1 d'hydrogène.

Il semblerait donc, si la notion des équivalents était exacte, que 14 d'azote devraient s'unir à 1 d'hydrogène. L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi; 14 d'azote se combinent avec 3 d'hydrogène et non avec 1 d'hydrogène; 14 d'azote ne sont donc pas l'équivalent de 8 d'oxygène, puisque 8 d'oxygène saturent 1 d'hydrogène et que 14 d'azote en fixent trois.

45. Sans rappeler toutes les autres critiques qu'on est en droit d'adresser à la notation des équivalents, il nous est permis de dire que ces nombres proportionnels souvent arbitrairement choisis n'ont que l'avantage d'indiquer des rapports pondéraux, qu'ils ne tiennent

pas compte des rapports en volumes, qu'en prenant le nom d'équivalents ils donnent une idée inexacte de la nature des combinaisons, etc.

Ces inconvénients et bien d'autres de la notation en équivalents font préférer aujourd'hui par la grande majorité des chimistes les nombres proportionnels auxquels conduit la théorie atomique.

¶ Dans cette théorie, où nous avons à considérer la structure intime de la matière, nous avons non-seulement à invoquer les lois rigoureuses de nombre, mais encore nous aurons à admettre des hypothèses, hypothèses, il est vrai, qui ont presque l'évidence d'une loi.

46. **Théorie atomique.** — On admet tout d'abord que la matière n'est pas divisible à l'infini, qu'elle est composée de particules extrêmement petites, inséparables, indivisibles par les agents physiques, particules séparées les unes des autres par des lacunes et animées de mouvements comme le sont les astres dans l'univers : à ces particules, on donne le nom de *molécules*. Cette hypothèse nous vient des Grecs; elle s'appuie sur la divisibilité de la matière, sur les changements de volume que subissent les corps suivant la variation de température ou de pression, etc. Nous devons supposer que cette hypothèse est démontrée; elle est un des points de départ de la théorie atomique.

Que nous poussions la division d'un corps composé à un point extrême, aussi loin que notre imagination peut aller, il est évident que la dernière particule, la molécule sera elle-même composée et présentera la même composition que la substance dont elle fait partie. Arrivés à cette particule indivisible par les agents physiques, nous trouvons que cette particule

est composée, et nous ne pourrions en séparer les éléments qu'en détruisant la molécule elle-même. Ainsi la molécule de l'eau est comme la totalité de l'eau composée d'hydrogène et d'oxygène.

Comme nous ignorons et que nous ne pouvons savoir combien, dans un poids donné d'un corps, il existe de ces particules ou molécules indivisibles, il est impossible de déterminer le poids absolu d'une molécule, ce qui du reste aurait peu d'intérêt, si nous ne considérons que cette molécule. Ce qu'il nous importe de connaître, ce sont les rapports de poids des molécules des différents corps. Si nous représentons, par exemple, le poids de la molécule de l'hydrogène par le chiffre 2, par quel chiffre faudra-t-il représenter le poids de la molécule de l'oxygène, celui de la molécule d'eau?

Ces poids relatifs des molécules entre elles, rapportés à une unité de convention, sont ce qu'on appelle les *poids moléculaires*. Comment arriver à déterminer ces relations de poids?

47. HYPOTHÈSE D'AMPÈRE. — POIDS MOLÉCULAIRES. — Ici, nous avons recours à une hypothèse tellement probable qu'elle semble presque démontrée. Elle est fondée sur les propriétés des gaz.

Tous les gaz sous des pressions identiques et dans les mêmes conditions de température se dilatent ou se contractent d'une même quantité, quelle que soit leur densité, quelle que soit leur nature.

Il y a donc lieu de supposer que ces effets constants sont dus à ce que les gaz, sous le même volume, dans les mêmes conditions de température et de pression, renferment le même nombre de particules indivisibles, de molécules.

Telle est l'hypothèse qui fut émise en 1811 par un

chimiste italien, Avogadro, et qui, reprise et développée par Ampère en 1814, est plus connue sous le nom de ce dernier.

L'hypothèse d'Ampère est des plus fécondes; elle nous permet de résoudre le problème que nous nous posions plus haut, la relation des poids des molécules.

En effet :

Si les gaz renferment sous le même volume le même nombre de molécules, il est évident que les poids relatifs de ces gaz, c'est-à-dire leurs densités, représentent les poids relatifs des molécules. Qu'un litre de gaz renferme une seule molécule ou des milliards de molécules, les rapports seront identiques.

Ainsi le poids d'un volume d'hydrogène, c'est-à-dire sa densité rapportée à la densité de l'air prise pour unité, est représenté par le chiffre 0,0693. Le poids d'un même volume d'oxygène est de 1,1056. Du moment que l'un et l'autre renferment le même nombre de molécules, le poids de celles-ci est dans le même rapport de 0,0693 à 1,1056. Or ce rapport est sensiblement de 1 à 16, car

$$0,0693 : 1,1056 :: 1 : 15,95.$$

Il en résulte donc que la molécule de l'oxygène pèse seize fois plus que la molécule de l'hydrogène. De même, la densité de la vapeur d'eau étant de 0,622, on a

$$0,0693 : 0,622 :: 1 : 9.$$

on en conclut que la molécule de l'eau est neuf fois plus pesante que la molécule de l'hydrogène.

48. Pour établir les poids relatifs des molécules des corps, nous devons considérer ces corps à l'état gazeux,

puisque c'est le seul état où ils renferment le même nombre de molécules, et où par suite ils soient comparables. Mais il nous faut rapporter ces poids à une même unité de convention. Le gaz que nous choisissons est le plus léger de tous, le gaz hydrogène, et c'est à un même volume d'hydrogène que nous comparons les volumes des autres gaz pour établir les poids relatifs des molécules.

Si nous prenions pour unité de comparaison 1 volume d'hydrogène, c'est-à-dire si nous faisons le poids de la molécule de l'hydrogène égal à un, nous dirions : Un volume d'hydrogène pesant 1, et le même volume de vapeur d'eau pesant 9 fois plus, les gaz renfermant le même nombre de molécules sous le même volume, le poids de la molécule d'eau sera égal à 9.

Mais, comme il ne s'agit que d'une mesure de convention, que nous représentions cette mesure, cette unité de comparaison par les chiffres 2, 4, 6 ou 8, les rapports seront toujours les mêmes. Il nous importe seulement de prendre le chiffre le plus simple, en ayant soin, pour la commodité du langage et du calcul, d'éviter les nombres fractionnaires. Guidés par ces vues, les chimistes ont adopté le chiffre de 2 volumes d'hydrogène pour terme de comparaison des autres corps gazeux ; en d'autres termes, ils ont fait le poids moléculaire de l'hydrogène égal à 2 et ont rapporté le poids des autres molécules à ce poids moléculaire.

Toutes les fois qu'on dit que la formule d'un corps représente deux volumes de vapeur, on veut dire que le poids de la molécule (représenté par la formule) est donné par le poids de 2 volumes de sa vapeur correspondant à 2 volumes d'hydrogène, ou que le poids de la molécule est rapporté au poids moléculaire 2 de l'hydrogène.

Reprenons l'exemple de l'eau, pour jeter plus de lumière sur ce que ces notions ont d'obscur et d'abstrait.

En faisant le volume de l'hydrogène égal à 1, deux volumes égalent 2. La vapeur d'eau pesant neuf fois plus que l'hydrogène, si 2 volumes d'hydrogène pèsent 2, deux volumes de vapeur d'eau pèsent 18; le poids moléculaire de l'eau est donc 18.

Par cet exemple, nous voyons que, pour avoir le poids moléculaire d'un corps, il suffit de connaître sa densité à l'état de gaz par rapport à l'hydrogène et de multiplier cette densité par 2. En d'autres termes, les poids moléculaires sont représentés par les mêmes chiffres que le double des densités prises par rapport à l'hydrogène.

Il est facile de déterminer la densité des gaz ou des vapeurs par rapport à l'hydrogène pris pour unité, quand elle a été déterminée par rapport à l'air; c'est une simple proportion à établir.

La densité de la vapeur d'eau est 0,622 par rapport à l'air; celle de l'hydrogène 0,0693 rapportée à la même unité. La relation de ces deux densités est donc donnée par la proportion suivante, où dans le second terme nous faisons la densité de l'hydrogène égale à l'unité :

$$0,0693 : 0,622 :: 1 : x$$

ou

$$x = \frac{0,622}{0,0693}$$

Nous obtenons la densité de vapeur d'un corps par rapport à l'hydrogène en divisant par 0,0693 (densité de l'hydrogène) la densité de ce corps par rapport à

l'air. Dans l'exemple précédent, $x = 9$, et, comme les poids moléculaires sont les doubles des densités gazeuses par rapport à l'hydrogène, nous n'avons qu'à multiplier par 2 le chiffre 9 pour obtenir le poids moléculaire de l'eau égal à 18 et comparé à un même volume d'hydrogène que nous avons représenté par 2.

Le poids moléculaire de l'eau étant 18, nous avons l'équation

$$18 = \frac{0,622}{0,0693} \times 2;$$

remplaçons 18 par le signe PM, poids moléculaire, et la densité de la vapeur d'eau par le signe DV, qui représentera les densités gazeuses prises par rapport à l'air, l'équation précédente devient

$$PM = \frac{DV}{0,0693} \times 2,$$

formule générale qui nous permet de calculer le poids moléculaire d'un corps au moyen de sa densité de vapeur.

49. On peut transformer autrement une densité prise par rapport à l'air en densité rapportée à l'hydrogène, et arriver à une formule plus simple pour calculer les poids moléculaires.

L'hydrogène est 14,44 fois plus léger que l'air, ou il est à l'air comme 1 est à 14,44. Par conséquent, toutes les densités prises par rapport à l'air sont représentées par un chiffre 14,44 fois plus faible qu'il ne serait si elles étaient rapportées à l'hydrogène; donc, pour les rapporter à l'hydrogène, on doit les multiplier par 14,44.

Ainsi le chiffre 0,622, densité de la vapeur d'eau par

rapport à l'air, doit être multiplié par 14,44 pour être rapporté à l'hydrogène :

$$0,622 \times 14,44 = 9.$$

9 est la densité de la vapeur d'eau par rapport à l'hydrogène.

Comme nous avons vu que les poids moléculaires sont donnés par le double des densités rapportées à l'hydrogène, on obtiendra le poids moléculaire de l'eau en multipliant 9 par 2, c'est-à-dire au moyen de l'équation :

$$0,622 \times 14,44 \times 2 = 18$$

De cette formule, où 18 est le poids moléculaire de l'eau, nous déduisons une formule générale dans laquelle PM étant le poids moléculaire, DV la densité prise par rapport à l'air, nous avons

$$PM = DV \times 14,44 \times 2,$$

ou ce qui revient au même, 28,88 étant le double de 14,44,

$$PM = DV \times 28,88$$

De tout ceci, il résulte que : « Pour déterminer le poids moléculaire d'un corps, on n'a qu'à multiplier sa densité gazeuse par le chiffre 28,88. » Les raisonnements précédents indiquent comment on arrive à cette formule.

50. POIDS ATOMIQUES. — Nous savons comment on détermine le poids moléculaire des corps qu'on peut réduire à l'état gazeux; et nous avons insisté sur ce point que les molécules des corps composés sont éga-

lement composées. Si nous comparons un grand nombre de molécules renfermant de l'oxygène au nombre de leurs éléments, nous verrons que ce corps y existe en proportions différentes, et nous arriverons à connaître la plus petite quantité d'oxygène que peut renfermer une molécule. Cette quantité d'oxygène, nous l'appellerons *atome*, car elle est vraiment insécable, indivisible.

On désigne sous le nom de *poids atomique* le chiffre qui représente la plus petite quantité d'un corps simple pouvant entrer dans les molécules des combinaisons. Le fixation des poids atomiques est donc déterminée par la fixation des poids moléculaires. Soit en effet à déterminer le poids atomique de l'oxygène; dressons le tableau suivant des combinaisons oxygénées, dont on connaît la composition centésimale et le poids moléculaire :

	Poids moléculaire.		Composition en poids.			
Oxygène.....	32					32 oxygène.
Eau.....	18			2 hydrogène.	16	—
Alcool.....	46	24 charbon.	6	—	16	—
Acide acétique..	60	24 —	4	—	32	—
Éther.....	74	48 —	10	—	16	—
Acide sulfurique.	98	32 soufre.	2	—	64	—

Ce tableau montre que la plus petite quantité d'oxygène entrant dans la composition de ces corps est égale à 16, et, dans l'immensité des combinaisons oxygénées dont on a fixé le poids moléculaire, on n'en a jamais trouvé une seule qui renfermât une quantité d'oxygène inférieure à 16.

Avec l'hydrogène, faisons le même raisonnement pour connaître son poids atomique :

	Poids moléculaire.	Composition en poids.	
Hydrogène..	2		2 d'hydrogène.
Eau.....	18	16 d'oxygène.	2 —
Chloroforme.	131,5	106,5 chlore.	24 de charbon. 1 —
Acide chlor- hydrique..	36,5	35,5 de chlore.	1 —
Acide sulfhy- drique.....	34	32 de soufre.	2 —
Ammoniaque.	17	14 d'azote.	3 —

Dans toutes ces combinaisons, la plus petite quantité d'hydrogène qui existe dans la molécule est donc égale à 1; le poids atomique de l'hydrogène est 1, et c'est lui qui servira d'unité à laquelle nous pourrons rapporter les poids atomiques de tous les corps simples.

De ce qui précède, il résulte que le poids moléculaire de l'hydrogène étant 2, et le poids atomique étant 1, la molécule de l'hydrogène est elle-même composée de 2 atomes, et, comme la molécule de l'hydrogène est égale à 2 volumes, on voit que, pour ce corps, atome et volume se confondent. Beaucoup de corps ont également une molécule double de l'atome, mais ce n'est pas là une loi générale. Nous verrons que quelques corps simples ont une molécule qui renferme 4 atomes (arsenic, phosphore), tandis que le mercure, par exemple, ne renferme qu'un atome dans sa molécule.

51. L'analyse et la synthèse de l'eau nous ont montré qu'elle renferme :

En poids	En volumes
8 d'oxygène	1 volume d'oxygène.
1 d'hydrogène	2 volumes d'hydrogène.

Nous avons maintenant à ajouter à ces faits les notions suivantes : Le poids moléculaire de l'eau est égal à 18, ou, en d'autres termes, deux volumes de sa vapeur

pèsent 18, deux volumes d'hydrogène pesant 2. Cette molécule renferme en poids 16 d'oxygène et 2 d'hydrogène, c'est-à-dire qu'elle est formée par la combinaison d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène. Le poids moléculaire de l'eau, étant égal à 18, est la somme des poids atomiques des éléments constituants.

Si nous représentons l'atome d'hydrogène pesant 1 par le symbole H, l'atome d'oxygène pesant 16 par le symbole O, la formule H^2O nous résumera d'une façon précise tout ce que l'on sait de la composition pondérale et volumétrique de l'eau, de son poids moléculaire et des atomes des éléments qui la forment.

51 bis. Les poids atomiques indiquent, aussi bien que les équivalents, les rapports pondéraux suivant lesquels les corps se combinent, mais de plus ils en font connaître les rapports volumétriques.

L'emploi des formules atomiques permet donc de synthétiser dans un court symbole la composition d'un corps, la nature et les proportions des éléments qui y figurent.

Si nous considérons la formule AzH^3 du gaz ammoniac, sachant que le poids atomique de l'azote est 14, nous savons, par l'inspection seule de cette formule, que le gaz ammoniac a un poids moléculaire égal à 17, qu'il renferme 1 volume d'azote et 3 volumes d'hydrogène condensés en 2 volumes de gaz, que, sur 17 parties en poids, il y a 14 parties d'azote. De plus, il nous est possible d'arriver à déterminer la densité du gaz ammoniac par rapport à l'air sans avoir besoin de charger notre mémoire de ce chiffre.

De la formule qui sert à déterminer le poids moléculaire au moyen de la densité de vapeur, $PM = DV \times 28,88$, nous tirons l'équation

$$DV = \frac{PM}{28,88},$$

ou

$$DV = \frac{1/2 PM}{14,44}.$$

Pour obtenir la densité gazeuse d'un corps dont on connaît le poids moléculaire, il suffit donc de diviser la moitié du poids moléculaire par 14,44; le poids moléculaire, comme nous venons de le dire, nous est donné par la formule.

On peut aussi obtenir cette densité gazeuse en multipliant la moitié du poids moléculaire du corps par la densité de l'hydrogène. En effet, dans l'exemple du gaz ammoniac, puisque le poids moléculaire (2 volumes) du gaz ammoniac est de 17, celui de l'hydrogène (2 volumes) étant 2, un volume de gaz ammoniac pèse 8,5 fois autant qu'un volume d'hydrogène. Or la densité de l'hydrogène, par rapport à l'air, est de 0,0693; donc celle du gaz ammoniac est de $8,5 \times 0,0693 = 0,589$. Ce chiffre calculé se confond avec le chiffre de l'expérience.

Pour connaître la densité à l'état gazeux d'un corps, il suffit donc de multiplier la moitié de son poids moléculaire par 0,0693, densité de l'hydrogène.

$$DV = 1/2 PM \times 0,0693.$$

Cette formule est d'Ampère; elle se déduit de celle que nous avons donnée plus haut,

$$DV = \frac{1/2 PM}{14,44},$$

car 0,0693 étant égal à $\frac{1}{14,44}$,

$$\frac{1/2 PM}{14,44} = 1/2 PM \times 0,0693.$$

52. LISTE DES CORPS SIMPLES. — La liste suivante comprend les corps simples avec leurs symboles, leurs poids atomiques et leurs équivalents. On a marqué d'un astérisque les éléments dont le poids atomique et l'équivalent se confondent.

LISTE DES CORPS SIMPLES

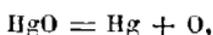
NOMS	SYMBOLES	POIDS ATOMIQUES	ÉQUIVALENTS	NOMS	SYMBOLES	POIDS ATOMIQUES	ÉQUIVALENTS
Aluminium...	Al	27,5	13,75	Manganèse.	Mn	55	27,5
* Antimoine...	Sb	120	120	Mercure...	Hg	200	100
* Argent.....	Ag	108	108	Molybdène.	Mo	96	48
* Arsenic.....	As	75	75	Nickel.....	Ni	59	29,5
* Azote.....	Az	14	14	Niobium.....	Nb	94	47
Baryum.....	Ba	137	68,5	Or.....	Au	197	98,5
Bismuth.....	Bi	210	155	Osmium.....	Os	199,2	99,6
* Bore.....	Bo	11	11	Oxygène...	O	16	8
* Brome.....	Br	80	80	Palladium..	Pd	106,6	53,3
Cadmium.....	Cd	112	56	* Phosphore.	Ph	31	31
Calcium.....	Ca	40	20	Platine....	Pt	197	98,5
Carbone....	C	12	6	Plomb.....	Pb	207	103,5
Cérium.....	Ce	92	46	* Potassium.	K	39	39
* Césium.....	Cs	133	133	Rhodium....	Rh	104	52
* Chlore.....	Cl	35,5	35,5	* Rubidium..	Rb	85,36	85,36
Chrome.....	Cr	52,2	26,1	Ruthénium.	Ru	101,4	50,7
Cobalt.....	Co	59	29,5	Sélénium..	Se	79	39,5
Cuivre.....	Cu	63,5	31,75	Silicium...	Si	28	14
Didyme....	Di	95	47,5	* Sodium....	Na	23	23
Erbium.....	Er	112,6	56,3	Soufre.....	S	32	16
Étain.....	Sn	118	59	Strontium..	Sr	87,5	43,75
* Fer.....	Fe	56	28	Tantale....	Ta	182	91
Fluor.....	Fl	19	19	Tellure....	Te	128	64
Gallium....	Ga	69,9	34,95	* Thallium..	Tl	204	204
* Glucinium.	Gl	13,88	6,94	Thorium....	Th	234,5	117,25
Hydrogène..	H	1	1	Titane.....	Ti	50	25
* Indium....	In	113,4	56,7	Tungstène.	Wou Tu	184	92
Iode.....	I	127	127	Uranium....	U	120	60
Iridium....	Ir	193,2	96,6	* Vanadium..	V	51,2	25,6
Lanthane... La	La	93,6	46,8	Yttrium....	Yt	61,6	30,8
* Lithium....	Li	7	7	Zinc.....	Zn	65	32,5
Magnésium.	Mg	24	12	Zirconium..	Zr	89,5	44,75

53. Grâce à l'emploi des symboles et des formules, nous pouvons traduire les réactions chimiques en

équations où sont indiqués les rapports pondéraux et volumétriques des corps réagissants.

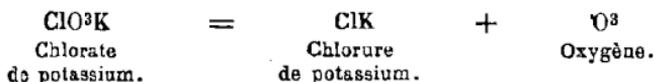
Représentons donc maintenant par des équations les réactions que nous avons signalées précédemment, en étudiant l'hydrogène et l'oxygène, et que nous avons représentées par des schémas.

Ainsi, la production de l'oxygène par l'oxyde de mercure est représentée par la formule



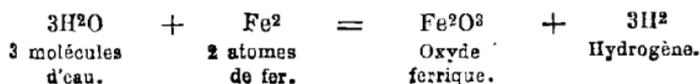
qui nous dit que 216 grammes d'oxyde de mercure fournissent 16 grammes d'oxygène et 200 grammes de mercure.

Le chlorate de potasse soumis à l'action de la chaleur se dédouble comme il suit :

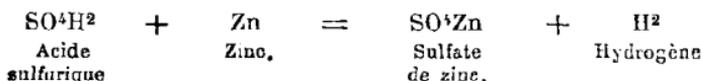


En consultant la table des poids atomiques, nous apprenons que le chlorate de potassium formé d'un atome de chlore = 35,5, de 3 atomes d'oxygène = 16×3 , et d'un atome de potassium = 39, a un poids moléculaire égal à 122,5, somme des poids atomiques que renferme la molécule; par suite, 122^{gr},5 de chlorate de potassium laissent dégager $3 \times 16 = 48$ d'oxygène, et le résidu est formé de $39 + 35,5 = 74,5$ de chlorure de potassium.

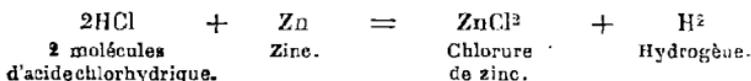
De même pour les autres réactions; celle du fer sur l'hydrogène est représentée par :



L'action du zinc sur l'acide sulfurique est :



Avec l'acide chlorhydrique, l'équation est :



54. Résumons maintenant en quelques propositions ce que nous avons appris des poids moléculaires et des poids atomiques.

1° Volumes égaux de gaz renferment (dans les mêmes conditions de pression et de température) le même nombre de particules indivisibles ou molécules. (Hypothèse d'Avogadro et d'Ampère.)

2° Les poids relatifs des molécules sont donnés par les densités relatives des gaz.

3° Nous comparons tous les gaz à un même volume d'hydrogène, et nous représentons ce volume d'hydrogène ou la molécule par 2; à cette unité nous rapportons tous les autres gaz.

4° Nous trouvons d'une façon abrégée cette relation au moyen de la formule $PM = DV \times 28,88$, c'est-à-dire que nous obtenons les poids moléculaires des corps en multipliant leur densité gazeuse par 28,88.

5° Les poids moléculaires étant fixés, nous déterminons la plus petite quantité des éléments que peuvent renfermer les molécules, ce qui nous fournit les poids relatifs des atomes.

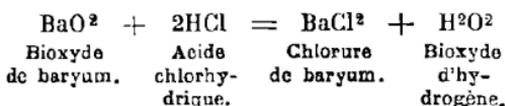
Il y a d'autres procédés pour déterminer les poids moléculaires et les poids atomiques des corps qu'on ne peut réduire en vapeur; nous en parlerons plus loin. (Voyez pour les poids moléculaires l'article CHLORE, et pour les poids atomiques l'article IODE.)

CHAPITRE IV

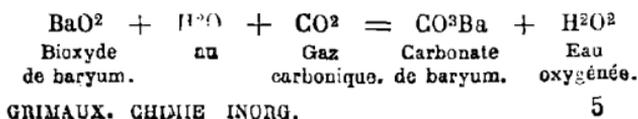
EAU OXYGÉNÉE. — OZONE

EAU OXYGÉNÉE

55. L'eau oxygénée ou bioxyde d'hydrogène, découverte par Thénard en 1818, renferme deux atomes d'oxygène et deux atomes d'hydrogène. Elle se produit par l'action de l'acide chlorhydrique HCl sur le bioxyde de baryum BaO². Il se forme du chlorure de baryum et du bioxyde d'hydrogène :



La préparation de l'eau oxygénée à l'état de pureté est une opération difficile et qui demande beaucoup de précaution, mais on peut obtenir facilement une solution d'eau oxygénée dans l'eau ordinaire en délayant du bioxyde de baryum dans l'eau et en traitant par un courant de gaz carbonique. Celui-ci se combine avec le baryum et avec une partie de l'oxygène du bioxyde de baryum pour former du carbonate, tandis qu'une autre partie de l'oxygène de ce bioxyde se combine avec l'eau :



La solution après filtration renferme de l'eau oxygénée.

L'eau oxygénée pure est un liquide incolore, inodore, d'une saveur métallique, qui excite la salivation. Sa densité est de 1,452. Elle reste liquide par un froid de -30° . Elle est peu stable et se décompose déjà partiellement à 20° ; à 100° , elle se dédouble entièrement en eau et en oxygène.

C'est en la détruisant par la chaleur et recueillant l'oxygène mis en liberté qu'on a analysé l'eau oxygénée. On a admis la formule H^2O^2 pour poids de la molécule, à cause de sa décomposition simple en oxygène et en eau; on ne peut en effet déterminer le poids de cette molécule par la densité de vapeur.

L'action de l'eau oxygénée sur les corps simples ou composés est de trois ordres :

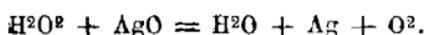
1^o Elle se décompose en oxydant les corps avec lesquels elle se trouve en contact; ainsi elle convertit l'oxyde de calcium CaO en bioxyde de calcium CaO^2 , l'acide chromique, qui est rouge, en acide perchromique, qui est bleu. Cette réaction permet de caractériser l'eau oxygénée. Pour cela, on ajoute de l'eau oxygénée à une solution d'acide chromique, et l'on agite avec de l'éther. Celui-ci dissout l'acide perchromique et se colore en bleu.

Le sulfure de plomb, noir, est transformé par l'eau oxygénée en sulfate de plomb de couleur blanche. On a mis à profit cette propriété pour restaurer de vieux tableaux où les parties blanches peintes en carbonate de plomb (céruse) étaient devenues noires par l'action de l'hydrogène sulfuré de l'atmosphère qui avait converti la céruse en sulfure de plomb.

2^o L'eau oxygénée est décomposée en eau et en oxygène libre par le simple contact de certains corps,

qui eux-mêmes ne sont pas altérés : tels sont le charbon divisé, le platine, l'or, l'argent, le bioxyde de manganèse, etc. La fibrine de la chair jouit également de la propriété de décomposer l'eau oxygénée. Ces réactions curieuses rentrent dans la catégorie des phénomènes dits catalytiques, ce qui veut simplement dire que la cause prochaine nous en est entièrement inconnue.

3° Enfin l'eau oxygénée est décomposée par des corps qui se décomposent eux-mêmes. Quand on projette de l'oxyde d'argent AgO dans de l'eau oxygénée, il y a décomposition immédiate avec explosion, production d'eau, d'argent métallique et d'oxygène libre :



Un atome d'oxygène de l'eau oxygénée et un atome d'oxygène de l'oxyde d'argent se sont combinés pour donner une molécule d'oxygène. Nous savons en effet que le poids atomique de l'oxygène est égal à 16, mais que son poids moléculaire est de 32 ; sa molécule est formée de deux atomes.

L'eau oxygénée a été employée pour restaurer des tableaux. Récemment, on a vendu des solutions d'eau oxygénée pour décolorer les cheveux noirs ou châains et les faire passer à la couleur blonde, alors à la mode.

OZONE

56. Depuis longtemps, on a remarqué l'odeur particulière produite par les décharges répétées d'une machine électrique. Schœnbein, de Bâle, le premier, fit une étude attentive de ce phénomène, qu'il attribua à la formation d'un corps particulier : il désigna celui-ci sous le nom d'ozone, de ὄζω, je sens.

De nombreux travaux ont montré que l'ozone est constitué par une modification de l'oxygène lui-même.

L'ozone n'a jamais été isolé à l'état de pureté ; on ne le connaît que mélangé à un excès de gaz oxygène, et c'est ce mélange qu'on nomme oxygène ozonisé.

On prépare d'ordinaire l'oxygène chargé d'ozone en faisant traverser le gaz par une série d'étincelles électriques ; comme la chaleur détruit l'ozone, les étincelles les moins chaudes sont les plus favorables à sa production. La décharge électrique obscure est celle qui fournit le plus d'ozone avec une même quantité d'oxygène.

On se sert de l'appareil de M. Babo, modifié par M. Houzeau (fig. 16). Il consiste en un tube de verre étroit et mince (de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{15}$ de millimètre d'épaisseur, d'une longueur de 40 centimètres) ; à l'intérieur, on place un grand fil de cuivre soudé à sa partie supérieure, et l'on recouvre l'extérieur du tube d'une spirale de fil de cuivre. On fait communiquer un des rhéophores d'une bobine avec le fil intérieur, tandis que l'autre

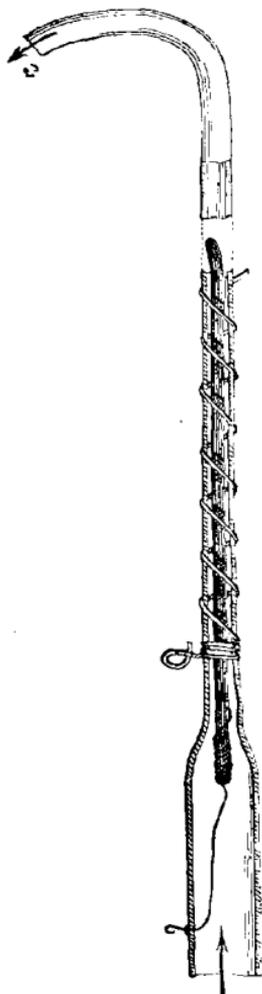


Fig. 16. — Tube à production d'ozone.

est en communication avec une des extrémités de la spirale extérieure, et l'on fait passer dans le tube un courant d'oxygène avec une vitesse d'un litre par

heure. L'oxygène s'ozonise fortement, et un litre de gaz renferme jusqu'à 18 centigrammes d'ozone.

L'ozone se forme aussi dans des réactions chimiques ; quand on traite le bioxyde de baryum par l'acide sulfurique, on obtient du sulfate de baryum et de l'oxygène ; cet oxygène est fortement ozonisé.

Toutes les combustions lentes ou vives s'accompagnent de production d'ozone ; quand la vapeur du phosphore s'oxyde à l'air, il y a de l'ozone formé.

L'ozone se trouve dans la nature, où il est fourni soit par l'électricité atmosphérique, soit par les oxydations nombreuses qui se produisent constamment.

L'ozone ou du moins l'oxygène ozonisé est incolore, d'une odeur pénétrante qui lui est propre et tellement forte que l'air en contenant $\frac{1}{1000000}$ est encore odorant. Concentré, il amène l'inflammation des muqueuses et occasionne facilement des maux de tête ; sa saveur est sensible. Il est très-soluble dans l'eau. Chauffé à 250°, l'oxygène ozonisé se détruit complètement, et le volume du gaz formé est plus grand que le volume primitif.

MM. Hautefenille et Chapuis, en préparant l'ozone à une température de — 23°, ont obtenu de l'oxygène ozonisé renfermant 21 pour 100 de son poids d'ozone. Ils ont constaté que cet oxygène ozonisé, vu sous une longueur de 1 mètre, présente une couleur bleu d'azur. En comprimant à — 23° un mélange d'acide carbonique et d'oxygène ozonisé, ils ont obtenu un liquide bleu, formé d'acide carbonique liquide et d'ozone liquéfié.

L'ozone oxyde à froid des corps sur lesquels l'oxygène ordinaire est sans action. Cette propriété permet de le reconnaître : on se sert d'un papier rouge de tournesol imprégné d'iodure de potassium. L'ozone met l'iode en liberté et oxyde le potassium en le transformant en potasse, qui bleuit le papier rouge de tournesol. L'ozone

oxyde à froid le phosphore, l'arsenic, le sulfure de plomb, les matières organiques, le mercure, etc. Il convertit l'acide arsénieux en acide arsénique; cette réaction est utilisée pour doser la proportion d'ozone contenu dans l'oxygène ozonisé. On fait passer le gaz dans une solution titrée d'acide arsénieux, et l'on détermine par des procédés analytiques la quantité d'acide arsénique formé.

57. *Nature de l'ozone.* — L'ozone s'obtient par l'action de l'étincelle électrique sur l'oxygène pur et sec. Quand on ozonise un volume déterminé d'oxygène, ce volume diminue; si l'on chauffe cet oxygène ozonisé à 250°, l'ozone se détruit, et le gaz, en se transformant en oxygène pur, reprend le volume qu'il avait avant d'être ozonisé. Ces faits montrent que l'ozone n'est autre que de l'oxygène condensé; sous un même volume, il renferme plus d'oxygène que la molécule de l'oxygène ordinaire. Cette dernière est formée de 2 atomes ou 2 volumes d'oxygène; la molécule de l'ozone est évidemment composée d'un plus grand nombre d'atomes. Quel est le poids de cette molécule?

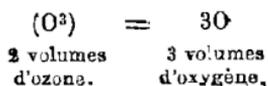
Si l'ozone était pur, sa densité nous donnerait immédiatement son poids moléculaire; mais, comme il est toujours mélangé d'oxygène, on doit avoir recours à d'autres propriétés.

Lorsqu'on agite de l'oxygène ozonisé avec du protochlorure d'étain, l'ozone disparaît entièrement, et le volume gazeux diminue; c'est que tout l'ozone s'est fixé sur le chlorure d'étain. Si l'on dose le poids d'oxygène absorbé par le chlorure d'étain et qu'on note la diminution de volume, on voit que le volume disparu est de 10 centimètres cubes pour une fixation de 0^{gr},021⁶ d'oxygène. Par conséquent, cette quantité 0^{gr},021 d'oxygène occupait à l'état d'ozone 10 cent. cubes. Puisque nous avons ainsi le poids de 10 cent. cubes d'ozone, nous

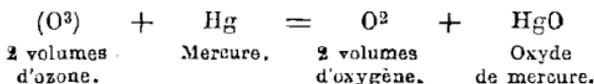
en déduisons immédiatement sa densité, qui est de 1,658. Du moment que nous connaissons sa densité, son poids moléculaire nous est donné par la formule $PM = DV \times 28,88$, et nous trouvons le chiffre 48. La molécule de l'ozone pèse donc 48; elle renferme 3 atomes d'oxygène et doit être représentée par la formule O^3 , tandis que la molécule de l'oxygène ordinaire pèse 32, renferme 2 atomes et est représentée par la formule O^2 .

Cette conclusion a été appuyée par l'étude de la diffusion de l'ozone dans l'air. Comme les gaz ont une vitesse de diffusion inversement proportionnelle à la racine carrée de leur densité, on arrive, en déterminant cette vitesse de diffusion, à supposer à l'ozone une densité de 1,658, qui mène également au poids moléculaire 48.

La molécule de l'ozone (c'est-à-dire 2 volumes de ce corps) est donc formée par la condensation en 2 volumes de 3 volumes d'oxygène. Cette constitution rend compte de l'augmentation du volume d'ozone lorsqu'on le détruit par la chaleur :



et de sa destruction par le mercure sans qu'il change de volume :



Nous voyons par là quelle est l'importance de la notion de la molécule. Les changements de propriétés des corps simples, changements appelés ordinairement modifications allotropiques, résultent de la condensation différente des atomes dans les molécules.

CHAPITRE V

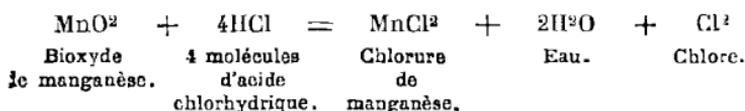
CHLORE. — BROME. — IODE. — FLUOR.

Chlore : Acide chlorhydrique. — Définition des acides. — Composés oxygénés du chlore. — Poids moléculaire des corps non volatils. — Brome : Acide bromhydrique. — Iode : Acide iodhydrique. — Chaleurs spécifiques. — Relations des éléments de la famille du chlore. — Fluor. — Acide fluorhydrique.

CHLORE

58. Découvert par Scheele en 1774, le chlore fut caractérisé comme corps simple par les travaux de Gay-Lussac et Thénard et par ceux de H. Davy. C'est à ce dernier que revient l'honneur d'avoir affirmé le premier la nature élémentaire du chlore.

On prépare le chlore au moyen de l'acide chlorhydrique (solution aqueuse de gaz chlorhydrique HCl) et d'un minéral, le bioxyde de manganèse MnO^2 . L'équation suivante indique la marche de la réaction :



Cette équation montre qu'on n'obtient que la moitié du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique.

On introduit, dans un ballon de verre (fig. 17) en

communication avec un flacon laveur, une partie de bioxyde de manganèse et 4 parties d'acide chlorhydrique ordinaire, et l'on chauffe légèrement. On recueille le gaz chlore dans une éprouvette pleine d'eau salée et renversée sur une cuve remplie d'eau également salée. On n'emploie pas l'eau ordinaire, car elle dissoudrait une trop grande quantité de gaz. Le chlore

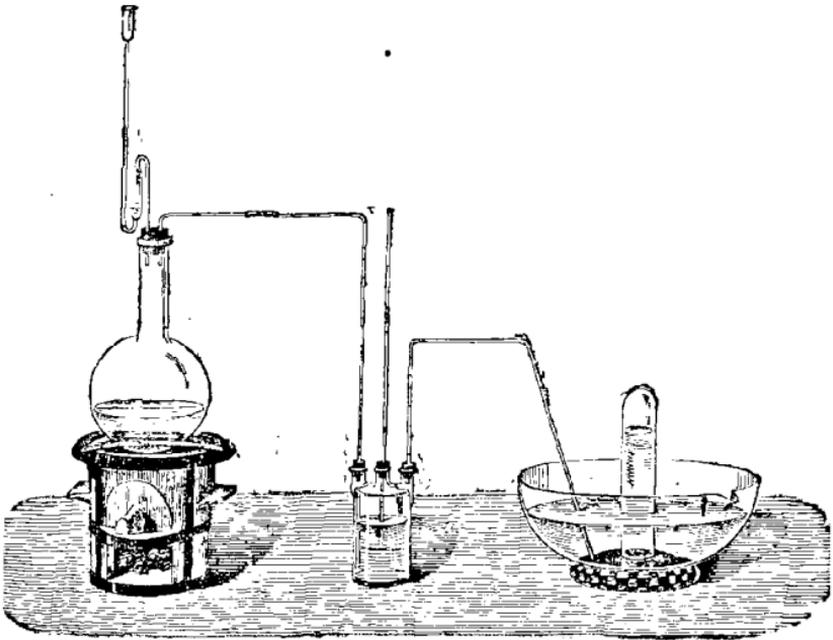


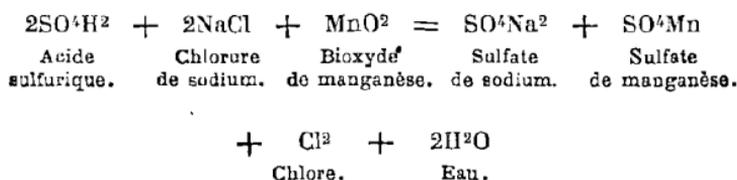
Fig. 17. — Préparation du chlore gazeux.

ainsi obtenu est humide ; lorsqu'on veut avoir du chlore sec, on lui fait traverser un tube plein de chlorure de calcium, qui l'amène à la partie inférieure d'un flacon bien desséché. Le chlore, en raison de sa densité plus grande, déplace l'air du flacon. On ne peut recueillir le chlore sec sur le mercure, car il se combine à froid avec ce métal.

Lorsqu'on veut obtenir une solution aqueuse de

chlore, on fait arriver le gaz dans une série de flacons à trois tubulures, dits flacons de Woolf et remplis d'eau.

On peut aussi préparer le chlore en chauffant 20 parties d'acide sulfurique, étendu de 20 parties d'eau avec 12 parties de chlorure de sodium et 10 parties de peroxyde de manganèse :



59. Le chlore est un gaz jaune verdâtre ; de là son nom ($\chi\lambda\omega\rho\delta\varsigma$, jaune verdâtre). Sa densité est égale à 2,44 ; de cette densité on déduit le poids moléculaire

$$\text{PM} = 2,44 \times 28,88 = 71.$$

Le poids moléculaire égal à 71 indique que le chlore est 35,5 fois plus dense que l'hydrogène.

L'analyse des différentes molécules qui renferment du chlore montre que l'atome pèse 35,5. La molécule du chlore par suite est composée de 2 atomes, et l'atome de chlore correspond à 1 volume représenté par le symbole Cl.

Un litre de chlore pèse 3^{gr},152.

Le chlore se liquéfie facilement ; à -12°,5, sous une pression de 8 atmosphères 1/2, ou à la pression ordinaire par un froid de 50° au-dessous de zéro, il se condense en un liquide jaune, oléagineux, d'une densité de 1,33, entrant en ébullition à -33°.

Il est très-délétère et agit énergiquement sur l'organisme en amenant des suffocations et des quintes vio-

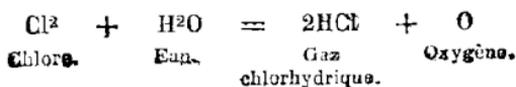
lentes de toux. L'eau-de-vie paraît être le meilleur antidote à employer, quand on a respiré quelques bulles de chlore.

60. Le chlore se dissout dans l'eau, mais il n'y est pas très-soluble. Son maximum de solubilité est vers 8°, température à laquelle 1 volume d'eau absorbe 3 v. 04 de chlore, tandis qu'il n'en absorbe que 1 vol. 43 à 0°. Chauffée à 100°, cette solution perd tout son chlore; refroidie à 0°, elle donne des cristaux jaune clair d'un hydrate de chlore renfermant $\text{Cl}^2, 10\text{H}^2\text{O}$.

Le chlore est doué d'affinités très-énergiques. Il s'unit directement aux métaux et à tous les métalloïdes, excepté l'oxygène, l'azote, le carbone. Beaucoup de combinaisons s'effectuent à la température ordinaire avec production de lumière et de chaleur. Ainsi l'antimoine en poudre prend feu, quand on le projette dans un flacon plein de chlore sec.

Son affinité pour l'hydrogène est très-grande. Ces deux gaz se combinent directement sous l'influence de la lumière diffuse en donnant du gaz chlorhydrique. Par l'approche d'un corps enflammé ou sous l'influence des rayons solaires directs, la combinaison se fait instantanément et a lieu avec explosion. Dans l'obscurité, les deux gaz restent indéfiniment en présence sans qu'il y ait réaction.

Cette affinité du chlore pour l'hydrogène est si grande qu'il décompose un grand nombre de corps hydrogénés. Si l'on dirige dans un tube au rouge du chlore et de la vapeur d'eau, il y a double décomposition, production de gaz chlorhydrique et d'oxygène :



Cette décomposition de l'eau se fait lentement à la température ordinaire sous l'influence de la lumière directe ou diffuse. C'est pour cela que l'eau de chlore doit être conservée dans des flacons noirs; sinon, elle se détruit peu à peu en donnant du gaz chlorhydrique, tandis qu'il se dégage de l'oxygène. Cette affinité du chlore pour l'hydrogène explique son emploi dans le blanchiment des tissus. En décomposant l'eau, le chlore met en liberté de l'oxygène, qui oxyde la matière colorante et la détruit. Avant la découverte des propriétés du chlore, on réalisait cette oxydation des matières colorantes des toiles en étendant ces dernières sur des prés où elles subissaient pendant plusieurs années l'action de l'air et de l'eau. Dans l'industrie, on emploie d'ordinaire, non l'eau de chlore, d'un maniement difficile et d'un transport coûteux, mais des combinaisons connues sous le nom de chlorures décolorants et qui, sous un petit volume, renferment une grande quantité de chlore. (Voyez *Acide hypochloreux*, § 71.)

Le chlore gazeux n'est plus guère usité que par les fabricants de papiers pour blanchir la pâte de chiffons.

Le chlore mis en présence de l'hydrogène sulfuré le décompose instantanément en s'emparant de son hydrogène et séparant du soufre.

De même, lorsqu'on le dirige dans une solution de gaz ammoniac, AzH_3 , il fixe l'hydrogène et met l'azote en liberté.

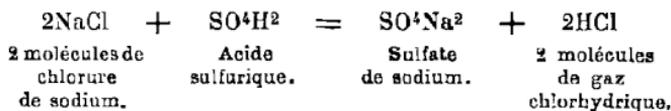
Il attaque les matières organiques en leur enlevant de l'hydrogène, soit directement, soit parce qu'il décompose l'eau et met l'oxygène en liberté. Aussi sert-il comme désinfectant, en détruisant l'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque et les substances odorantes d'origine organique qui se forment dans les fermentations putrides.

61. Le chlore sert à préparer les chlorures décolorants, dont la consommation est considérable. Aussi joue-t-il un grand rôle dans l'industrie. C'est un des réactifs les plus précieux des chimistes ; il est d'un emploi journalier dans les recherches de chimie organique.

62. **Acide chlorhydrique.** — Nous avons dit que le gaz chlorhydrique se produit par l'union directe du chlore et de l'hydrogène sous l'influence de la lumière diffuse. Si l'on prend deux flacons d'égale capacité, remplis l'un d'hydrogène, l'autre de chlore, et qu'on place le second sur le premier, on voit, au bout de peu de temps d'exposition à la lumière diffuse, la couleur du chlore disparaître. Quand la combinaison est effectuée, on sépare les deux flacons sur la cuve à mercure, et l'on constate que le volume n'a pas changé. Un volume de chlore et un volume d'hydrogène ont donné, en se combinant, 2 volumes de gaz chlorhydrique.

On prépare le gaz chlorhydrique en chauffant du chlorure de sodium NaCl (3 parties) avec de l'acide sulfurique (3 parties) étendu de 1 partie d'eau.

On se sert d'un appareil analogue à celui qui sert à préparer le chlore, et l'on recueille le gaz chlorhydrique sur le mercure :



Le gaz chlorhydrique se trouve dans les émanations des volcans ; il existe à l'état libre dans les eaux de quelques rivières de l'Amérique du Sud ; le Rio-Vinagre en renferme de 1 à 2 millièmes.

Il est incolore, d'une odeur très-forte, piquant,

acide, absolument irrespirable. Il rougit fortement la teinture de tournesol. A 10°, sous la pression de 18 atmosphères, il se transforme en un liquide incolore, que l'on n'a pas encore réussi à solidifier.

Sa densité est de 1,27, et 1 litre pèse 1^{er},62. D'après sa densité, on déduit le poids de sa molécule, qui est de 36,5. Les deux volumes de cette molécule sont formés, comme le montre la synthèse de ce gaz, par l'union sans condensation d'un volume ou un atome de chlore pesant 35,5, et d'un volume ou un atome d'hydrogène pesant 1.

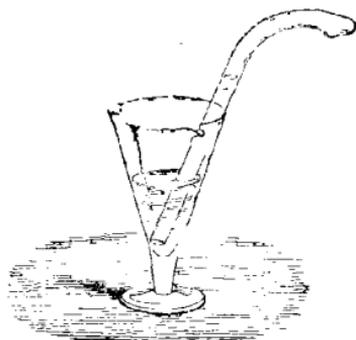


Fig. 18. — Analyse du gaz chlorhydrique.

63. On détermine aussi sa composition par l'analyse. Dans une cloche courbe sur le mercure (fig. 18), on introduit un morceau de sodium, puis un volume mesuré de gaz chlorhydrique, et l'on chauffe celui-ci au moyen d'un bec de Bunsen. Le sodium devient incandescent, décompose le gaz chlorhydrique en s'emparant du chlore pour former du chlorure de sodium, et met l'hydrogène en liberté. Quand l'appareil est refroidi, on constate que le volume de l'hydrogène est la moitié du volume de gaz chlorhydrique.

La molécule (2 volumes) de gaz chlorhydrique qui pèse 36,5 renferme donc 1 volume ou 1 atome d'hy-

drogène pesant 1, et par différence 1 volume ou 1 atome de chlore pesant 35, 5.

64. Le gaz chlorhydrique est très-avide d'eau; aussi fume-t-il à l'air en se combinant à la vapeur d'eau atmosphérique. L'eau en dissout une grande quantité, près des $\frac{3}{4}$ de son poids, et environ 450 fois son volume. La solution de gaz chlorhydrique constitue le réactif connu sous le nom d'acide chlorhydrique. On prépare cette solution en dirigeant le gaz chlorhydrique dans des flacons pleins d'eau.

A la température de 7°, la solution saturée de gaz chlorhydrique renferme en poids 42,43 pour 100 de gaz et 57,57 d'eau. Sa densité est de 1,21 (26°,5 à l'aréomètre de Baumé).

L'acide chlorhydrique du commerce a une densité de 1,17 à 1,18 et marque 22 à 23° Baumé; il renferme de 34 à 36 pour 100 de gaz.

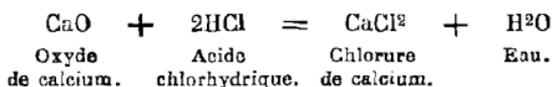
C'est à l'état de solution aqueuse qu'on emploie l'acide chlorhydrique dans les arts et dans la plupart des réactions chimiques.

La solution saturée de gaz chlorhydrique est incolore à l'état de pureté; elle répand à l'air des fumées épaisses; elle possède une saveur et une réaction acides. A 60°, elle entre en ébullition en perdant une partie du gaz dissous, mais elle en retient la plus grande partie, et à 110°, sous la pression ordinaire, il distille un liquide renfermant 20 à 21 pour 100 de gaz chlorhydrique, d'une densité de 1,10.

L'acide chlorhydrique ordinaire du commerce, appelé esprit-de-sel, est impur et coloré en jaune par des chlorures métalliques.

65. La solution du gaz chlorhydrique dissout un grand nombre de métaux, fer, zinc, étain, en dégageant de l'hydrogène. Avec certaines combinaisons

oxygénées des métaux, comme l'oxyde de mercure HgO, l'oxyde de calcium CaO, il fait la double décomposition; le chlore se porte sur le métal, tandis que l'hydrogène se combine à l'oxygène pour donner de l'eau :



Chauffé avec du bioxyde de manganèse, l'acide chlorhydrique donne du chlorure de manganèsè, de l'eau et du chlore, ainsi que nous l'avons vu. Le dégagement de chlore en présence du bioxyde de manganèse est la réaction qui permet de caractériser l'acide chlorhydrique.

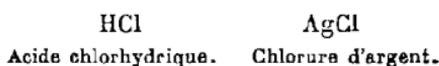
66. *Définition des acides et des bases.* — Le gaz chlorhydrique est un acide; c'est donc le lieu ici de désigner ce qu'on entend par le nom d'*acide*.

On peut définir un *acide* une combinaison d'hydrogène avec les éléments électro-négatifs, chlore, brome, iode, soufre, sélénium, tellure, ou avec un groupe d'éléments, également électro-négatif, comme le groupe SO⁴ dans l'acide sulfurique SO⁴H². Les acides présentent, quand ils sont étendus d'eau, une saveur aigre, analogue à celle du vinaigre, et rougissent la substance bleue connue sous le nom de tournesol.

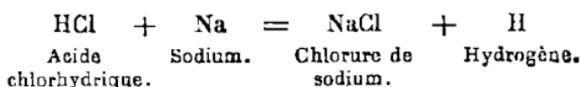
Reprenons et étendons cette définition : l'acide chlorhydrique, soumis à l'action d'un courant électrique, se dédouble en hydrogène, qui se rend au pôle négatif, et en chlore, qui se rend au pôle positif. De même, l'acide sulfurique SO⁴H², soumis à l'électrolyse, se dédouble en hydrogène, qui se rend au pôle négatif, et en un groupe SO⁴ qui se rend au pôle positif. Mais le groupè électro-négatif SO⁴ n'est pas un corps, une molécule; il est

formé d'oxygène O qui se dégage et d'anhydride sulfurique SO^3 , et comme l'électrolyse se fait dans des solutions aqueuses, SO^3 se combine à l'eau et régénère de l'acide sulfurique : finalement, dans l'électrolyse de l'acide sulfurique, on obtient de l'oxygène et l'acide sulfurique au pôle positif, tandis que de l'hydrogène se dégage au pôle négatif. On voit donc que dans l'électrolyse des acides il ne se rend jamais que de l'hydrogène au pôle négatif.

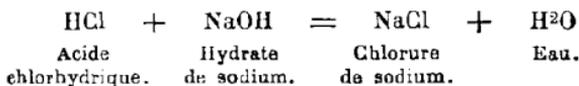
Dans les acides, cet hydrogène peut être remplacé par un autre élément électro-positif comme lui, un métal, et la combinaison qui résulte de cette substitution constitue un *sel* :



Cette substitution a lieu soit directement :



soit par double décomposition :



Enfin la définition des acides est complétée par une notion nouvelle, celle de la *base*.

Les bases sont des combinaisons d'hydrogène, d'oxygène et de métaux qui présentent des propriétés inverses de celles des acides. Ces corps, dont nous pouvons prendre pour exemple la chaux ou hydrate de calcium CaO^2H^2 , n'ont pas une saveur aigre, mais une saveur plus ou moins caustique ou styptique; ils ne

rougissent pas le tournesol bleu, mais au contraire ils le ramènent à la couleur bleue quand il a été rougi par les acides.

Si, à une solution d'acide chlorhydrique rougie par l'addition de tournesol, nous ajoutons peu à peu une base, de l'eau de chaux par exemple, la couleur passera au bleu s'il y a excès d'eau de chaux, et redeviendra rouge par un excès d'acide chlorhydrique.

Mais nous pouvons mélanger l'acide chlorhydrique et l'eau de chaux en proportions telles que le mélange ne modifiera ni le tournesol rouge ni le tournesol bleu; c'est qu'alors l'acide et la base auront réciproquement neutralisé leurs propriétés; ils se seront combinés pour donner naissance à un *sel*. Après avoir étudié les métalloïdes, nous reviendrons sur les sels, et nous saisirons mieux alors les notions d'acides, de bases et de sels.

67. *Nomenclature des acides et des bases.* — Lorsqu'un acide est formé seulement de deux éléments (dont l'un est forcément l'hydrogène), on le dénomme en faisant suivre le mot *acide* d'un mot composé renfermant le nom de l'élément électro-négatif et la racine *hydr* de l'hydrogène, qu'on termine par la syllabe *ique*. Ainsi sont formés les noms d'*acide chlorhydrique*, *acide bromhydrique*, *acide iodhydrique*, *acide sulfhydrique*, etc.

Considérons maintenant les acides qui résultent de l'union de l'hydrogène avec un groupe oxygéné, électro-négatif. Lorsqu'un métalloïde ne donne que deux acides oxygénés, on désigne le moins oxygéné par le radical du nom du métalloïde, suivi de la désinence *eux*, tandis qu'on emploie la désinence *ique* pour le plus oxygéné; mais si le métalloïde fournit un plus grand nombre d'acides oxygénés, on se servira du préfixe

hypo pour désigner un acide moins oxygéné, et du préfixe *hyper* pour désigner un acide plus riche en oxygène. Les noms et les formules des quatre acides oxygénés du chlore font, mieux que toute définition, comprendre le principe de cette nomenclature; on a, en effet :

L'acide hypochloreux....	ClOH
— chloreux.....	ClO^2H
— chlorique.....	ClO^3H
— perchlorique.....	ClO^4H

Les composés oxygénés non acides sont appelés *oxydes* en faisant suivre ce mot du nom du corps combiné : oxyde d'antimoine, oxyde de calcium CaO , oxyde de baryum BaO . Si le corps simple forme deux combinaisons avec l'oxygène, la moins oxygénée est le protoxyde, la plus oxygénée est le bioxyde :

Az^2O , protoxyde d'azote.
 AzO , bioxyde d'azote.
 Az^2O^4 , peroxyde d'azote.

Quant aux oxydes hydratés des métaux (les bases), on les nomme *hydrates* : KHO , hydrate de potassium; BaO^2H^2 , hydrate de baryum.

Ces courtes notions de nomenclature nous suffisent pour le moment : elles se compléteront lorsque nous étudierons les sels.

68. RECHERCHE TOXICOLOGIQUE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — Dans les cas d'empoisonnement par l'acide chlorhydrique, l'attention du médecin légiste est attirée par des circonstances extérieures, qui lui permettent de soupçonner l'emploi de cet acide. Les muqueuses de la bouche et celles de l'estomac présentent des eschares grisâtres; les matières vomies sur des carreaux

calcaires ou sur du marbre les ont rongés avec effervescence; sur les vêtements noirs, l'acide laisse des taches rouges qu'on ne confondra pas avec les taches jaunes produites par l'acide azotique ou avec celles qu'amène l'acide sulfurique, et qui sont promptement suivies de la destruction du tissu.

Pour retrouver l'acide chlorhydrique dans un cadavre, on recueille les liquides contenus dans le canal digestif et on les jette sur un filtre; d'autre part, on coupe le canal digestif en petits morceaux, on le fait bouillir pendant une demi-heure dans une cornue avec de l'eau distillée, en ayant soin de renouveler l'eau, puis on filtre le liquide de la cornue et on le réunit à celui de l'estomac. On distille alors les liqueurs acides au bain d'huile jusqu'à 120°. S'il y a de l'acide chlorhydrique, il passe à la distillation avec les dernières portions d'eau. On constate l'acidité du liquide distillé à l'aide du papier de tournesol, et l'on y verse une solution d'azotate d'argent, tant qu'il se forme un précipité de chlorure d'argent lourd et cailleboté; on recueille ce précipité sur un filtre, on le lave, on le dessèche, et finalement on le fond dans une petite capsule de porcelaine tarée. L'augmentation de poids de celle-ci indique la quantité de chlorure d'argent formé, et par suite celle de l'acide chlorhydrique recueilli, car 100 parties de chlorure d'argent correspondent à 25^{gr},4 d'acide chlorhydrique HCl.

Pour conclure à un empoisonnement par l'acide chlorhydrique, il faut avoir recueilli une quantité notable de chlorure d'argent, car le suc gastrique renferme normalement de l'acide chlorhydrique. Si la quantité de chlorure d'argent ne dépasse pas 50 centigrammes, il peut provenir de l'acide chlorhydrique du suc gastrique.

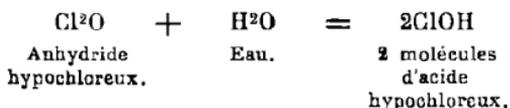
69. Composés oxygénés du chlore. — Il existe plusieurs composés oxygénés du chlore jouant le rôle d'acides, c'est-à-dire représentant une combinaison d'hydrogène avec un groupe électro-négatif; ce sont :

L'acide hypochloreux....	ClHO
— chloreux	ClHO^2
— chlorique.....	ClHO^3
— perchlorique.....	ClHO^4

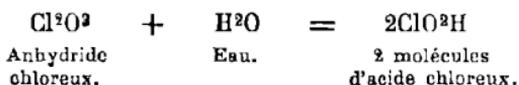
Leurs formules sont faciles à retenir, car ils représentent de l'acide chlorhydrique, plus 1, 2, 3 ou 4 atomes d'oxygène.

Outre ces acides, il existe des composés oxygénés du chlore qui ne renferment pas d'hydrogène, mais qui, en présence de l'eau, régénèrent les acides précédents. Ce sont des anhydrides d'acides.

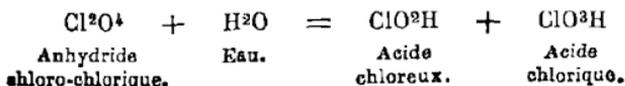
Ils comprennent : l'*anhydride hypochloreux* Cl^2O , qui, en fixant de l'eau, donne deux molécules d'acide hypochloreux :



l'*anhydride chloreux* Cl^2O^3 , correspondant à l'acide chloreux :



et le *peroxyde de chlore* Cl^2O^4 , qui est un anhydride mixte fournissant, par fixation d'eau, de l'acide chloreux et de l'acide chlorique :



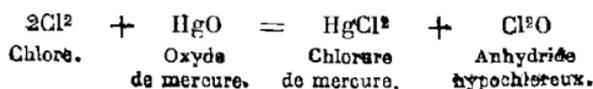
Tous ces composés n'ont pas un grand intérêt pratique. Il suffit de dire quelques mots de l'acide hypochloreux et de l'acide chlorique. Mais auparavant, de l'examen des formules précédentes, nous devons tirer une notion nouvelle.

70. *Loi des proportions multiples.* — Nous avons vu que les corps se combinent en proportions définies. Si nous considérons les formules des acides oxygénés du chlore ClHO , ClHO^2 , ClHO^3 , ClHO^4 , de leurs anhydrides Cl^2O , Cl^2O^3 , Cl^2O^4 , nous voyons en outre que l'oxygène se combine en proportions diverses avec le groupe ClH ou avec Cl^2 et qu'il se trouve dans des rapports simples, 1, 2, 3, 4, etc. Ce fait s'observe avec un grand nombre de corps : de là une loi, due à Dalton, qui complète celle des proportions définies et qui se formule ainsi :

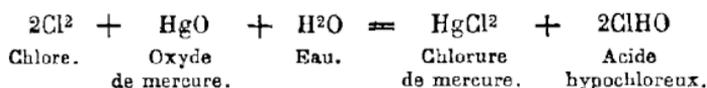
Les corps se combinent non-seulement en proportions définies, mais encore en proportions multiples.

Quand deux corps se combinent en plusieurs proportions, le poids de l'un d'eux étant supposé fixe, les poids de l'autre seront entre eux dans des rapports simples.

71. ACIDE ET ANHYDRIDE HYPOCHLOREUX. — Quand on dirige un courant de chlore sec sur de l'oxyde de mercure sec et refroidi, on obtient l'anhydride hypochloreux sous la forme d'un gaz jaune rougeâtre, se liquéfiant à -20° , détonant avec violence sous l'influence de la chaleur, de la lumière et même spontanément, et qui, recueilli dans l'eau, se convertit en acide hypochloreux :



Cet acide n'a jamais été obtenu à l'état de pureté absolue; on ne le connaît qu'en solution plus ou moins concentrée. On prépare d'ordinaire cette solution en dirigeant un courant de chlore dans l'eau tenant en suspension de l'oxyde de mercure précipité; il se forme du chlorure de mercure qui se combine à l'excès d'oxyde pour donner un oxychlorure de mercure peu soluble, et l'acide hypochloreux se trouve en solution dans l'eau :



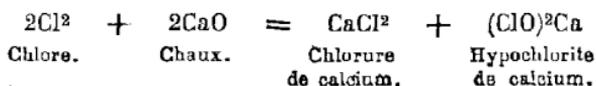
Si au lieu d'oxyde de mercure on emploie l'oxyde de calcium ou chaux, la première phase de la réaction est la même; il se produit du chlorure de calcium CaCl^2 et de l'acide hypochloreux :



Mais l'acide hypochloreux formé réagit sur la chaux pour donner de l'hypochlorite de calcium $(\text{ClO})^2\text{Ca}$:



La réaction finale est donc représentée par l'équation :



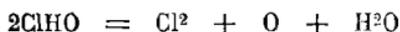
Le mélange de chlorure et d'hypochlorite de calcium constitue le produit connu sous le nom de *chlorure de chaux*. Avec la potasse et la soude étendues, la réaction est du même ordre; il se forme un mélange de

chlorure et d'hypochlorite. Ces mélanges, dont les propriétés sont dues aux hypochlorites, sont désignés dans l'industrie sous le nom de *chlorures décolorants* ; nous y reviendrons plus tard en étudiant les sels.

L'acide hypochloreux est un agent décolorant énergique ; il agit tout à la fois par son chlore et par son oxygène. En présence d'un corps oxydable, l'acide hypochloreux lui abandonne son oxygène en se dédoublant suivant l'équation : $\text{ClHO} = \text{O} + \text{HCl}$, mais l'acide chlorhydrique formé HCl , réagit alors sur une nouvelle molécule d'acide hypochloreux pour donner du chlore et de l'eau :



ce qui fait que la décomposition complète de deux molécules d'acide hypochloreux en présence des matières oxydables est représentée par l'équation :



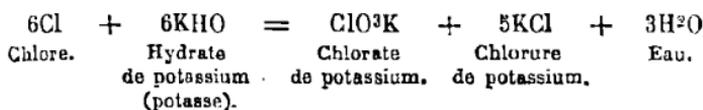
Par conséquent, l'acide hypochloreux décolore les matières organiques en leur enlevant de l'hydrogène et par son chlore et par son oxygène. Une molécule d'acide hypochloreux agit comme deux molécules de chlore, en enlevant quatre atomes d'hydrogène aux composés organiques.

Dans l'industrie, on utilise ces propriétés ; mais, au lieu d'acide hypochloreux, on emploie les chlorures décolorants qui se décomposent déjà par l'acide carbonique de l'air en mettant de l'acide hypochloreux en liberté.

72. ACIDE CHLORIQUE. — Si l'on dirige un courant de chlore dans une solution étendue et froide de potasse, on obtient un mélange de chlorure et d'hypo-

chlorite de potassium en vertu de la réaction citée plus haut, qui donne naissance aux chlorures décolorants.

Mais, avec une solution de potasse concentrée et sous l'influence de la chaleur, le phénomène est différent; il se produit du chlorure de potassium qui reste en dissolution, et du chlorate de potassium qui se précipite :



(Pour plus de détails, voyez au chapitre POTASSIUM, *Chlorate de potassium*.)

Le chlorate de potassium est un sel blanc, peu soluble dans l'eau, et d'où l'on retire l'acide chlorique par un procédé compliqué qu'il est inutile de rapporter.

L'acide chlorique ClHO^3 est un liquide incolore sirupeux, instable, qui se décompose déjà à 40° . C'est un oxydant énergique; si l'on ajoute un peu d'acide chlorique à de l'alcool, celui-ci s'oxyde avec une énergie telle qu'il s'enflamme.

L'acide chlorique est inusité; son sel de potassium est employé dans les arts et dans la thérapeutique.

Si nous remarquons que l'acide chlorique n'est pas volatil, qu'on ne peut obtenir sa densité gazeuse, comment détermine-t-on son poids moléculaire? A propos de ce corps, nous allons donc indiquer comment on arrive à connaître les poids moléculaires des corps non volatils, tout ce que nous avons dit précédemment (page 59 et suivantes) de la détermination des poids moléculaires s'appliquant seulement aux corps dont on peut déterminer la densité gazeuse.

73. *Poids moléculaire des corps non volatils.* — Pour fixer la formule de l'acide chlorique, déterminons

le poids moléculaire du chlorate de potassium, sachant que la quantité de potassium qui remplace un atome d'hydrogène dans les acides pour donner des sels est de 39, 39 étant en même temps le poids atomique du potassium. Or, l'analyse du chlorate de potassium montre qu'il renferme 35,5 de chlore, 48 ou 3×16 d'oxygène, et 39 de potassium, c'est-à-dire 1 atome de chlore (35,5), trois atomes d'oxygène (3×16) et un atome de potassium (39). En représentant le potassium par le symbole K (du latin *kalium*), on voit que la formule la plus simple donnant la composition du chlorate de potassium est ClO^3K ; elle ne peut être moindre, puisqu'elle ne renferme qu'un atome de chlore et un atome de potassium. Mais on est en droit de se demander, puisqu'on n'a pas pris la densité de vapeur de l'acide chlorique, si sa molécule n'est pas aussi bien $\text{Cl}^2\text{O}^6\text{H}^2$, ou tout autre multiple; par suite, celle du chlorate serait $\text{Cl}^2\text{O}^6\text{K}^2$, ou un multiple: la composition centésimale indiquée par l'analyse étant la même, la molécule de l'acide chlorique renfermerait-elle un nombre double d'atomes de celui qu'indique la formule ClO^3H ?

Admettons un instant que la molécule de l'acide chlorique soit $\text{Cl}^2\text{O}^6\text{H}^2$. S'il en est ainsi, cette molécule renfermera deux atomes d'hydrogène remplaçables par le potassium. Le remplacement d'un seul atome d'hydrogène donnera un sel de potassium acide $\text{Cl}^2\text{O}^6\text{KH}$, et le remplacement des deux donnera le sel neutre $\text{Cl}^2\text{O}^6\text{K}^2$. Pour obtenir le premier, nous n'aurons qu'à mettre en présence des poids d'acide chlorique et d'hydrate de potassium dans les rapports donnés par les formules $\text{Cl}^2\text{O}^6\text{H}^2$ et KHO ; on aurait en effet :



Mais si l'on fait l'expérience, qu'on ajoute de la potasse à un excès d'acide chlorique, on n'aura qu'un sel neutre de potassium, et l'on retrouvera l'acide chlorique en excès.

L'acide chlorique ne donne donc qu'un sel de potassium ; il n'a qu'un atome d'hydrogène remplaçable par du potassium, et par suite la molécule renferme ClO^3H , formule la plus simple à laquelle on était arrivé par l'analyse de son sel de potassium.

BROME

74. Le brome fut découvert en 1826, par Balard, dans les eaux-mères des salines du Midi. Il se rencontre dans la nature à l'état de combinaison avec les métaux, surtout avec le magnésium. Il se trouve dans l'eau de la mer, dans les eaux-mères des sodes de varechs, des marais salants ; les eaux de la mer Morte sont particulièrement riches en bromure de magnésium.

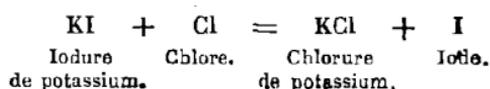
On extrait généralement le brome des eaux-mères des sodes de varechs. Les varechs qui croissent sur les bords de l'Océan, et qu'on exploite sur les côtes de Bretagne et de Normandie, laissent par la combustion des cendres désignées sous le nom de sodes de varechs ; ces cendres renferment des matières insolubles, sels de chaux, de magnésie, silice, et des sels solubles, chlorure de potassium, chlorure de sodium, sulfate de potassium, iodures et bromures alcalins, etc. Pour extraire ces divers principes, on épuise les cendres par l'eau, on soumet à l'évaporation la solution décantée de manière à retirer successivement le chlorure de sodium, le chlorure et le sulfate de potassium, qui se

déposent. Quand les eaux-mères marquent 55° à l'aréomètre de Baumé, on les utilise à l'extraction du brome et de l'iode.

On les fait bouillir avec une petite quantité d'acide sulfurique pour décomposer les carbonates et sulfures alcalins qui s'y trouvent et se déposent à l'état de sulfates.

De la solution décantée, on commence par retirer l'iode qui est à l'état d'iodure alcalin. Le procédé d'extraction est fondé sur ce fait que le chlore, possédant des affinités plus énergiques que l'iode, le déplace de ses combinaisons.

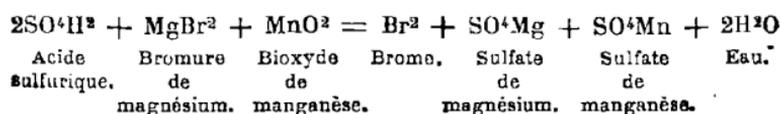
On dirige dans la solution un courant de chlore; elle se trouble, se colore et laisse déposer de l'iode :



Il faut éviter un excès de chlore qui déplacerait également le brome; l'iode est recueilli par lavage et par décantation. Nous verrons plus loin comment on le purifie.

La liqueur débarrassée d'iode renferme alors le brome à l'état de bromure de magnésium. On l'évapore à siccité, puis on mélange le résidu avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse, et l'on distille dans une chaudière en plomb en communication avec des récipients bien refroidis.

La réaction est représentée par l'équation suivante :



Chaque tonne (1000 kilog.) de soude de varechs fournit 400 grammes de brome et 4 kilogrammes d'iode.

75. Le brome (de βρωμος, fétide) est liquide à la température ordinaire, d'une couleur rouge foncé, très-dense; il offre une densité de 2,99 à 15°, de 3,18 à 0°. Pur et bien sec, il se solidifie en une masse lamelleuse à une température de — 24°. Il entre en ébullition à 63°, mais il possède une grande tension de vapeur et se volatilise facilement à la température ordinaire. La densité de cette vapeur est de 5,54, ce qui donne 160 pour le poids moléculaire, d'après la formule $PM = 5,54 \times 28,88$. L'analyse des combinaisons où entre le brome montre que son poids atomique est de 80; par conséquent, la molécule du brome renferme 2 atomes. L'atome de brome est représenté par le symbole Br.

Le brome a une odeur forte et irritante; respiré en petite quantité, il amène dans la gorge et les fosses nasales une irritation très-douloureuse. Il est très-vénéneux et très-caustique; il colore la peau en jaune persistant jusqu'à la chute de l'épiderme, et, si le contact dure quelques instants, il produit une vive inflammation accompagnée d'une sensation de brûlure aiguë.

Il est peu soluble dans l'eau, car la solution saturée à 5° n'en contient que 3^{gr},60 pour 100.

Les réactions du brome sont analogues à celles du chlore, mais moins énergiques. Il est chassé par ce dernier de ses combinaisons métalliques; si l'on verse quelques gouttes d'eau de chlore dans la solution d'un bromure, le brome est déplacé et colore la solution; en agitant celle-ci avec de l'éther, on réunit le brome, qui se dissout dans l'éther en le colorant en rouge brun.

Comme le chlore, il a une grande tendance à s'unir

à l'hydrogène. Aussi a-t-il un pouvoir décolorant intense. Néanmoins il ne s'unit pas directement à l'hydrogène sous l'influence de la lumière solaire. Cette combinaison n'a lieu qu'à une température élevée; on la réalise en dirigeant un courant d'hydrogène chargé de vapeur de brome dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Il s'unit facilement aux métaux et aux métalloïdes, excepté à l'oxygène, à l'azote et au charbon.

Ses combinaisons oxygénées, obtenues indirectement, sont plus stables que celles du chlore; en effet, s'il est déplacé par le chlore de ses combinaisons avec l'hydrogène ou avec les métaux, il déplace au contraire le chlore de ses dérivés oxygénés.

Le brome n'est employé dans l'industrie qu'à la préparation des bromures, mais c'est un des réactifs les plus précieux de la chimie organique; il est devenu indispensable aux recherches.

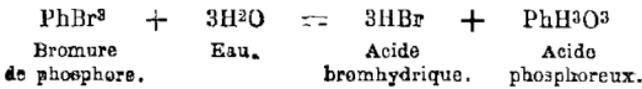
76. ACIDE BROMHYDRIQUE. — La combinaison de brome et d'hydrogène, constituée comme le gaz chlorhydrique, renferme un atome ou un volume de brome et un atome ou un volume d'hydrogène condensés en deux volumes; la molécule est donc représentée par la formule HBr .

C'est un gaz incolore, d'une densité de 2,80, ressemblant au gaz chlorhydrique, fumant à l'air, très-soluble dans l'eau. C'est un acide énergique, rougissant le papier de tournesol et neutralisant parfaitement les bases pour donner des sels.

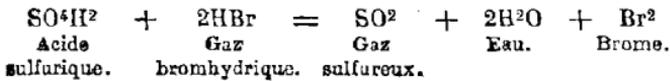
La solution d'acide bromhydrique saturée à 0° a une densité de 1,29; par l'action de la chaleur, elle perd une partie de son gaz. Il se forme un hydrate $\text{BrH},5\text{H}_2\text{O}$ d'une densité de 1,480 et bouillant à 126° .

On obtient l'acide bromhydrique en décomposant

par l'eau le bromure de phosphore PhBr^3 , qui fournit de l'acide phosphoreux et du gaz bromhydrique :



On ne peut le préparer comme l'acide chlorhydrique, en traitant un bromure par l'acide sulfurique, parce qu'une partie de l'acide bromhydrique se décompose en présence de l'acide sulfurique, en le transformant en gaz sulfureux, et se convertissant lui-même en brome, de telle sorte que l'acide bromhydrique ainsi obtenu est toujours mélangé de brome libre :



L'acide bromhydrique ne s'emploie que dans les recherches de laboratoire.

Les composés oxygénés du brome sont analogues à ceux du chlore et ne sont pas usités.

IODE

77. Découvert par Courtois, en 1812, dans les soudes de varechs, l'iode a été étudié par Gay-Lussac et H. Davy, qui, vers la même époque, firent connaître ses principales propriétés et démontrèrent sa nature élémentaire.

L'iode se trouve à l'état d'iodure alcalin, non-seulement dans les soudes de varechs, mais encore dans l'eau de la mer, dans beaucoup d'eaux minérales et en petites quantités dans la plupart des eaux douces. On en rencontre également dans les éponges, l'huile

de foie de morue, le salpêtre du Chili et du Pérou ou azotate de soude.

Nous avons dit plus haut, en parlant du brome, comment on extrait l'iode des soudes de varechs ; pour le purifier, on lave le précipité d'iode brut, on le dessèche, et on le sublime dans des cornues de grès que l'on chauffe au bain de sable. L'iode sublimé se condense dans de vastes récipients en grès à faux fonds percés de trous, par où s'écoule l'eau que renfermait encore l'iode, et le récipient se remplit de lamelles métalliques d'iode pur.

L'iode est un corps solide, formé de lames hexagonales brillantes, d'un violet noir, presque opaque. Il fond à 113° , bout entre 175° et 180° , en émettant des vapeurs violettes, couleur qui lui a fait donner son nom ($\iota\omega\delta\eta\varsigma$, violet). Sa densité est de 4,948 à 17° . La densité de sa vapeur a été trouvée de 8,716. La molécule d'iode pèse 254 ; elle renferme deux atomes, ainsi que l'indique l'analyse de ses composés ; l'atome pèse donc 127 ; on le représente par le symbole I.

L'iode a une odeur forte, beaucoup moins vive que celle du chlore et du brome ; il a une grande tension de vapeur et donne des vapeurs violettes à la température ordinaire.

L'eau n'en dissout que $1/554$ à 10 ou 12° . Il est très-soluble dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone ; ces solutions sont d'une belle couleur violette. Il se dissout dans l'alcool en le colorant en brun ; la solution constitue la teinture d'iode employée en médecine, et qui renferme 1 gramme d'iode pour 12 grammes d'alcool à 90° .

L'iode se rapproche du chlore et du brome par ses réactions, mais ses affinités sont moins énergiques ; il est déplacé par ceux-ci de ses combinaisons métalliques.

Si l'on verse dans la solution d'un iodure quelques gouttes d'eau de chlore ou de brome, l'iode est mis en liberté, et, quand on agite cette solution avec du chloroforme, ce dernier s'empare de l'iode et le dissout en se colorant en violet.

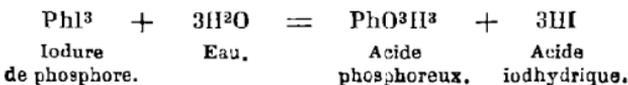
L'iode libre colore l'amidon en bleu, ce que ne font ni le chlore ni le brome; on met à profit cette propriété pour reconnaître les iodures, en ajoutant à leur solution quelques gouttes de chlore qui déplace l'iode et un peu d'empois d'amidon.

Comme le chlore et le brome, l'iode se combine aux métaux, à l'arsenic, à l'antimoine; la réaction dégage moins de chaleur. Il décompose l'hydrogène sulfuré en s'emparant de son hydrogène, et Dupasquier a basé sur cette réaction un procédé de dosage de l'hydrogène sulfuré que nous indiquons plus loin.

L'iode se combine à l'hydrogène au rouge et agit légèrement comme oxydant en présence de l'eau; néanmoins il ne possède pas de pouvoir décolorant.

78. L'iode est très-irritant; il agit comme caustique, colore la peau en jaune et produit des inflammations locales, surtout sur les muqueuses. Ingéré à l'intérieur, il est toxique. On n'emploie l'iode pur qu'en applications topiques, sous forme de teinture ou de pommade. A l'état d'iodure de potassium, il est très-usité.

79. ACIDE IODHYDRIQUE. — Il est gazeux, très-soluble dans l'eau, constitué par l'union d'un atome d'iode et d'un atome d'hydrogène, et représenté par la formule HI. On le prépare en décomposant par l'eau l'iodure de phosphore PhI^3 . Il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide iodhydrique :



Il est moins stable que les acides chlorhydrique et bromhydrique; la solution d'acide iodhydrique se décompose spontanément en déposant de l'iode, tandis que son hydrogène se combine à l'oxygène de l'air.

L'acide iodhydrique n'a d'usage que dans les laboratoires de chimie.

Il existe plusieurs composés oxygénés de l'iode; l'un d'eux, l'acide iodique IO^3H correspond à l'acide chlorique ClO^3H . L'acide iodique et les iodates sont inusités.

LOI DES CHALEURS SPÉCIFIQUES

80. L'iode étant le premier élément solide à la température ordinaire que nous étudions, nous devons à ce propos faire connaître les ressources que la connaissance des chaleurs spécifiques des corps solides fournit pour la détermination des poids atomiques. En parlant précédemment des poids atomiques (page 65), nous avons vu seulement comment on les détermine au moyen de l'analyse des corps dont on a fixé les poids moléculaires.

La chaleur spécifique d'un corps est la quantité de chaleur que ce corps absorbe, lorsque sa température s'élève de 1° , quantité de chaleur comparée à celle qu'un même poids d'eau absorberait pour élever également sa température de 1° .

Si l'on mélange un poids de mercure à la température de 100° avec un égal poids d'eau à 0° , on constate que la température du mélange est seulement de 3° ; par conséquent, pour échauffer l'eau de 3° , il a fallu une quantité de chaleur représentée par les 97 degrés qu'a perdus le mercure. L'eau absorbe donc environ trente-trois fois plus de chaleur que le mercure pour

une même élévation de température. En prenant pour unité de chaleur spécifique, la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° l'unité de poids de l'eau, on en conclut que la chaleur spécifique de l'eau étant 1, celle du mercure est égale à 0,033.

Ceci étant posé, l'expérience a montré que la chaleur spécifique du brome solide entre -78 et -120° est 0,0843, c'est-à-dire que, si la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° , 1 gramme d'eau est représentée par 1, celle qu'il faut pour élever de 1° , 1 gramme de brome solide est de 0,0843.

Pour l'iode, l'expérience montre qu'elle est de 0,0541.

Si l'on considère en eux-mêmes les chiffres des chaleurs spécifiques des corps simples, on n'aperçoit aucune relation qui les unisse; mais, si on les rapporte aux poids atomiques de ces corps, on observe une loi des plus importantes.

En effet, le poids atomique du brome étant 80, et sa chaleur spécifique représentée par le chiffre 0,0843, si l'on multiplie 80 par 0,0843, le produit représentera la chaleur spécifique d'une quantité de brome correspondant à son poids atomique; ce produit est 6,764.

De même, si l'on multiplie la chaleur spécifique de l'iode 0,0541 par le poids atomique 127, le produit 6,847 représentera la chaleur spécifique d'une quantité d'iode correspondant à son poids atomique.

Or, les chiffres 6,764 et 6,847 sont très-voisins l'un de l'autre. On voit donc que l'iode et le brome, qui ont des chaleurs spécifiques différentes (quand on les rapporte à l'unité de poids, au gramme), ont la même capacité pour la chaleur quand on en prend des poids proportionnels à leurs poids atomiques, ou en d'autres termes il faut une même quantité de chaleur pour éle-

ver de 1°,80 grammes de brome et 127 grammes d'iode. L'atome du brome et l'atome d'iode ont donc la même chaleur spécifique.

En examinant un grand nombre de corps simples, Dulong et Petit ont reconnu la généralité de cette relation; de là une loi qu'on peut énoncer sous la forme suivante :

« *Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur.* »

Le poids atomique du sodium étant 23, celui du soufre 32, il faut une même quantité de chaleur, une quantité constante pour élever de 1°,23 grammes de sodium, 32 gr. de soufre, 80 gr. de brome solide, 127 gr. d'iode, etc.

Pour obtenir cette quantité constante, il suffit de multiplier la chaleur spécifique observée par le poids atomique, et l'on reconnaît que cette constante est fixée entre 6 et 7, étant en moyenne de 6,5 avec des écarts qui n'infirmes pas la loi.

	PA	×	C	=	R (constante)
	Poids atomique.		Chaleur spécifique.		
Brome....	80	×	0,0843	=	6,76
Iode.....	127	×	0,0541	=	6,84
Soufre....	32	×	0,2026	=	6,48
Sodium...	23	×	0,2934	=	6,74
Potassium.	39	×	0,1655	=	6,45
Argent....	108	×	0,0570	=	6,16
Or.....	197	×	0,0324	=	6,38, etc.

C'est à cette constante, produit de la multiplication de la chaleur spécifique par le poids atomique, qu'on donne le nom de *chaleur atomique*.

La loi de Dulong et Petit peut être énoncée sous une autre forme. Nous avons défini la chaleur spécifique d'un corps : la quantité de chaleur nécessaire pour

élever de 1° l'unité de poids de ce corps. Donc, pour 1 gramme de sodium, dont le poids atomique est 23, il faudra une quantité de chaleur qui sera le 23^e de la constante; pour 1 gramme de brome solide il en faudra le 80^e; pour 1 gramme d'iode, le 127^e, etc. : ces chiffres seront les chaleurs spécifiques du sodium, du brome, de l'iode.

Si nous représentons par la lettre R la constante qui élève de 1° des poids de ces corps proportionnels à leurs poids atomiques, la chaleur spécifique du sodium sera $\frac{R}{23}$, celle du brome $\frac{R}{80}$, celle de l'iode $\frac{R}{127}$, etc., d'où il suit que les chaleurs spécifiques proprement dites décroissent à mesure que les poids atomiques augmentent, et cela dans le même rapport; de là cet autre énoncé de la loi de Dulong et Petit :

« Les chaleurs spécifiques des corps simples sont inversement proportionnelles aux poids atomiques. »

81. La loi de Dulong et Petit, établie sur l'examen d'un certain nombre de poids atomiques et de chaleurs spécifiques, a permis de contrôler des poids atomiques douteux, qu'on n'avait pu déduire avec certitude des poids moléculaires.

Ainsi l'étain, d'après les considérations chimiques, a pour poids atomique 59 ou 118. En multipliant ces chiffres par la chaleur spécifique observée, l'un deux doit nous fournir un nombre compris entre 6 et 7, c'est-à-dire le chiffre constant qui représente la capacité des atomes pour la chaleur.

La chaleur spécifique de l'étain est 0,0563; nous avons donc :

$$\begin{array}{rclcl} 59 & \times & 0,0563 & = & 3,32 \\ 118 & \times & 0,0563 & = & 6,64 \end{array}$$

Comme c'est le chiffre 118 qui fournit la constante 6,6, le vrai poids atomique de l'étain est 118.

De la formule PA (poids atomique) $\times C$ (chaleur spécifique) = R (constante), nous tirons la formule $\frac{R}{C} = PA$; ou, en d'autres termes, la constante divisée par la chaleur spécifique d'un corps indique son poids atomique. Adoptant pour constante le chiffre moyen 6,5, nous aurons le poids atomique d'un corps en divisant ce chiffre 6,5 par la chaleur spécifique du corps. Soit le mercure dont nous ayons à déterminer le poids atomique et dont la chaleur spécifique est exactement 0,0324, nous aurons

$$\frac{6,5}{0,0324} = 200$$

donc le poids atomique du mercure est égal à 200.

82. Tous les corps solides, à trois exceptions près, rentrent dans la loi de Dulong et Petit, et leurs poids atomiques peuvent être déterminés par la connaissance de leurs chaleurs spécifiques. Les trois qui font exception sont le carbone, le bore, le silicium, dont les poids atomiques, déduits des chaleurs spécifiques, diffèrent complètement de ceux auxquels mène l'étude de leurs combinaisons. Nous ne pouvons que soupçonner la raison d'être de cette anomalie, mais nous n'arrivons pas encore à en donner une explication complètement satisfaisante.

Relations des éléments de la famille du chlore.

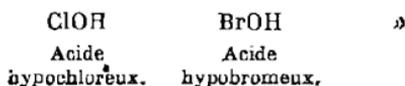
83. Le chlore, le brome, l'iode présentent, comme nous venons de le voir, de nombreuses analogies qui justifient leur réunion en une famille, la famille du

chlore. Tous les trois se combinent à l'hydrogène, volume à volume, sans condensation, en donnant des acides d'une constitution analogue, de propriétés voisines, tous gazeux, fumant à l'air, liquéfiables, très-solubles dans l'eau.

Tous les trois ont de puissantes affinités pour l'hydrogène et pour les métaux, affinités qui vont en décroissant du chlore à l'iode. Le chlore chasse l'iode et le brome de leurs combinaisons avec l'hydrogène et les métaux; le brome, moins puissant que le chlore, déplace l'iode.

Cette différence d'affinités se remarque encore dans la production et dans la stabilité des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. L'acide chlorhydrique se produit par l'union directe de ses constituants à la lumière diffuse; le brome et l'iode ne s'unissent à l'hydrogène qu'à la température rouge. Le chlore et le brome, en solutions aqueuses, décomposent facilement l'eau, s'emparant de son hydrogène et mettant de l'oxygène en liberté; aussi agissent-ils comme décolorants. Avec l'iode, cette décomposition de l'eau est très-faible, et cet élément n'a pas de pouvoir décolorant. Enfin, l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique sont très-stables, tandis que les solutions d'acide iodhydrique se décomposent et laissent déposer de l'iode libre.

Si l'on compare les dérivés oxygénés de ces trois éléments, on voit qu'un certain nombre de ces corps ont une constitution analogue et sont représentés par les mêmes formules; la série des composés de l'iode est la moins complète :



ClO^2H	»	»
Acide chloreux.		
ClO^3H	BrO^3H	IO^3H
Acide chlorique.	Acide bromique.	Acide iodique.
ClO^4H	BrO^4H	IO^4H
Acide perchlorique.	Acide perbromique.	Acide per-iodique

Quant aux propriétés physiques, elles varient graduellement du chlore à l'iode. Le chlore est gazeux à la température ordinaire, le brome liquide, l'iode solide.

Leurs poids atomiques présentent des relations numériques intéressantes. Celui du brome, 80, est sensiblement la moyenne entre celui du chlore 35,5 et celui de l'iode 127. En additionnant le poids atomique du chlore et celui de l'iode, en divisant le tout par 2, on obtient un chiffre 81,2 qui se rapproche du poids atomique du brome.

En comparant la densité du chlore liquide, qui est de 1,33, avec celle du brome, qui est de 3,18 à 0°, et celle de l'iode, qui est 4,948 à 17°, on constate que la densité du brome est à peu près la moyenne des densités de ses congénères, car, en additionnant celles-ci et divisant par 2, on trouve le chiffre 3,14, assez voisin de celui qu'a fourni l'observation.

Remarquons surtout que le chlore, le brome et l'iode se distinguent des autres métalloïdes, parce que leur atome se combine à un seul atome d'hydrogène.

FLUOR :

84 Il existe dans la nature certains sels qui ressemblent aux chlorures et ne renferment pas d'oxy-

gène au nombre de leurs éléments; on a supposé qu'ils étaient constitués, comme les chlorures, par l'union d'un métal et d'un élément qu'on n'a pu isoler, parce qu'il attaque le verre, la porcelaine, les métaux. A cet élément, on a donné le nom de fluor et le symbole Fl.

Des différentes combinaisons dans lesquelles on admet l'existence du fluor, une seule a un intérêt pratique : c'est l'acide fluorhydrique, HF1.

85.^f ACIDE FLUORHYDRIQUE. — L'acide fluorhydrique n'a pas été analysé; on lui attribue la formule HF1 par

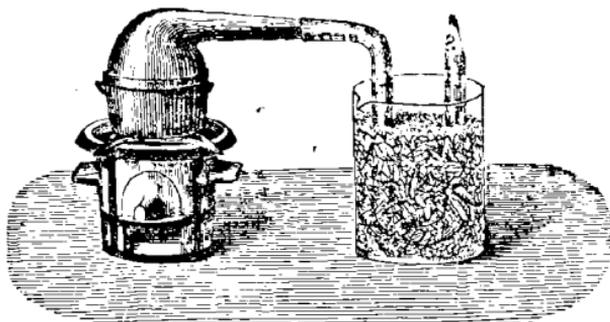
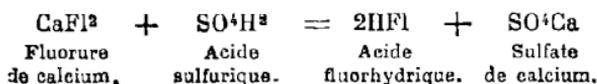


Fig. 19. — Préparation de l'acide fluorhydrique.

analogie, en s'appuyant sur ce fait que l'acide fluorhydrique dans son action sur les bases donne des sels ressemblant aux chlorures.

On l'obtient en traitant par l'acide sulfurique un minéral, le spath fluor, qui est du fluorure de calcium CaFl^2 :



Comme il attaque le verre et la porcelaine, on se sert pour sa préparation d'une cornue de plomb munie d'un récipient en U de même métal (fig. 19).

On chauffe doucement la cornue, et il se condense dans le récipient une solution très-concentrée d'acide fluorhydrique.

L'acide fluorhydrique ainsi obtenu est un liquide incolore, mobile, bouillant à 15°. Il agit énergiquement sur l'économie; ses vapeurs sont très-corrosives. Il suffit de laisser les doigts exposés quelques instants aux vapeurs d'acide fluorhydrique pour qu'ils se recouvrent d'ampoules, bientôt suivies de plaies très-dououreuses, accompagnées de fièvre intense et qui mettent plusieurs semaines à se cicatriser.

Dans l'industrie où l'on emploie l'acide fluorhydrique pour graver sur verre, on se sert de solutions étendues qu'on obtient en mettant au préalable de l'eau dans le récipient où se condense l'acide concentré.

Pour graver au moyen de l'acide fluorhydrique, on recouvre le verre d'un vernis formé d'une partie de térébenthine et de quatre parties de cire jaune, et l'on dessine sur ce vernis avec une pointe, de manière à mettre le verre à nu. On peut attaquer celui-ci, soit en recouvrant la plaque d'une solution étendue d'acide, soit en la renversant sur l'ouverture d'un vase en plomb dans lequel on a mélangé une petite quantité d'acide sulfurique et de fluorure de calcium, qui dégageront des vapeurs d'acide fluorhydrique. Avec l'acide liquide, le dessin est poli, tandis qu'il est mat et plus apparent avec l'acide en vapeurs.

Depuis quelque temps, on emploie, pour écrire sur le verre, une solution de fluorhydrate d'ammoniaque, que l'on conserve dans de petits flacons en gutta-percha.

CHAPITRE VI

SOUFRE. — SÉLÉNIUM. - - TELLURE.

Famille de l'oxygène. — Soufre. — Acide sulfhydrique. — Acide sulfureux. — Anhydride sulfurique. — Acide sulfurique. — Sélénium, tellure. — Relations des éléments de la famille de l'oxygène.

86. **Famille de l'oxygène.** — L'oxygène est le premier terme d'une famille de métalloïdes, qui comprend le soufre, le sélénium, le tellure, et dont nous ferons ressortir les liens de parenté après avoir étudié ces corps.

SOUFRE

87. Le soufre se trouve dans la nature, soit à l'état natif, soit à l'état de combinaison. Le soufre natif est tantôt en cristaux transparents de couleur ambrée, tantôt en masses cristallisées, opaques, d'un jaune citron, ou en poussière mélangée de terre. Il existe en grandes quantités dans les terrains volcaniques. Dans certaines régions, le sol en est imprégné jusqu'à une profondeur de 10 à 50 mètres.

Les terrains les plus riches en soufre (*Solfatares, terres à soufre*) sont situés en Sicile, où il existe deux cents usines fournissant par an plus de 250,000 tonnes de soufre brut.

On extrait le soufre soit par fusion, soit par distillation. Le premier procédé, applicable seulement à des terres riches qui renferment jusqu'à 80 pour 100 de soufre, consiste à élever des tas de 5 à 600 mètres cubes de minerai qu'on allume en divers endroits. Une partie du soufre sert de combustible ; la température produite par cette combustion fait entrer en fusion une autre partie du soufre qui se réunit à la partie inférieure, coule dans des rigoles disposées sous la meule et se rend dans des chambres en maçonnerie.

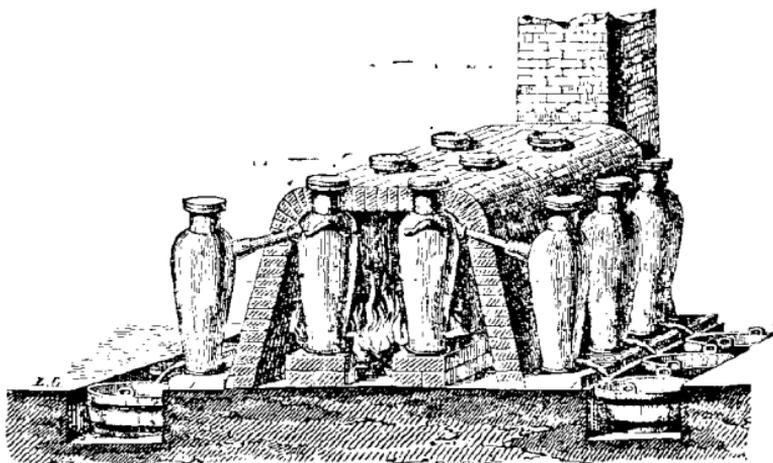


Fig. 20. — Extraction du soufre.

Ce procédé, qui amène une grande perte de soufre, est employé dans les provinces de Sicile, où le combustible est rare.

Le procédé par distillation s'applique aux minerais pauvres, dont la teneur en soufre est de 10 à 15 pour 100; la distillation s'opère dans des vases en terre en communication avec des récipients de même forme, dans lesquels le soufre se condense (fig. 20).

Le soufre brut, que fournissent ces procédés, renferme 2 à 3 pour 100 de matières étrangères. On le

raffine en lui faisant subir une nouvelle distillation.

L'appareil (fig. 21) se compose de deux cylindres en fonte A, dans lesquels on fait arriver du soufre préalablement fondu dans le vase O, et d'une chambre de condensation B, d'une capacité de 80 mètres cubes environ. Si la distillation marche lentement, de manière à ne volatiliser que 300 kilogrammes de soufre dans

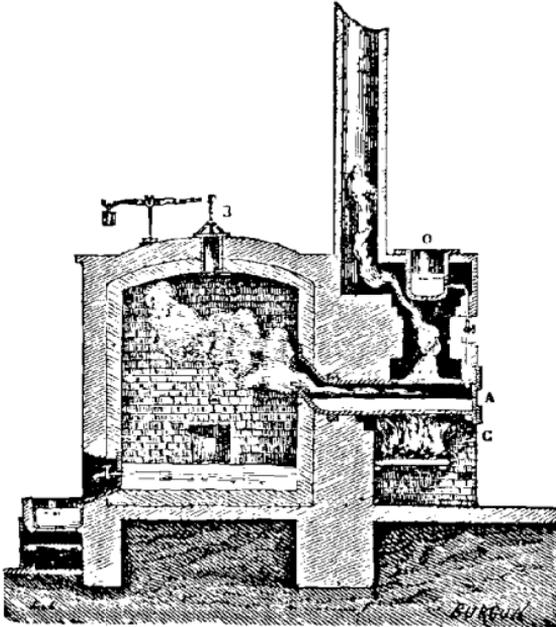


Fig. 21. — Raffinage du soufre.

les vingt-quatre heures, les parois et l'air de la chambre ne s'échauffent pas, et la vapeur de soufre, se refroidissant brusquement, passe immédiatement de l'état gazeux à l'état solide; elle se condense alors sous forme d'une poudre fine, constituant la *fleur de soufre*.

Mais si la distillation marche rapidement, de telle sorte que, avec deux cylindres recevant chacun 150 kilo-

grammes de soufre, on fasse six opérations dans les vingt-quatre heures, et qu'on volatilise ainsi 1800 kilogrammes de soufre, les parois et l'air de la chambre de condensation s'échauffent au-dessus du point de fusion du soufre, et celui-ci se condense à l'état liquide. On le fait écouler au dehors dans des chaudières, et on l'introduit dans des moules en bois. On obtient ainsi les cylindres de soufre : c'est le *soufre en canons* du commerce.

La fleur de soufre est toujours imprégnée d'un peu d'acide sulfurique et d'acide sulfurique; pour les emplois médicaux, on doit la laver à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides.

88. *Propriétés du soufre.* — Le soufre est solide à la température ordinaire, d'un jaune citron, inodore, sans saveur, mauvais conducteur de la chaleur, non conducteur de l'électricité. Frotté avec de la laine, il prend l'électricité négative.

La densité du soufre en cristaux natifs est de 2,05. Il fond entre 114 et 120° en un liquide transparent; mais, chauffé lentement au-dessus de cette température, il devient tellement épais entre 200 et 250°, qu'on peut renverser sans qu'il s'écoule, le vase où il est contenu; à partir de 250°, le soufre redevient plus fluide; à 440°, il entre en ébullition et se réduit en une vapeur jaune orangé. Sa densité de vapeur prise entre 800 et 1000° est de 2,2, ce qui nous donne 64 pour son poids moléculaire. L'analyse de ses différentes combinaisons montre que le poids atomique est de 32, et que la molécule de soufre renferme deux atomes, comme celle de l'oxygène. Le poids atomique 32 est confirmé par la chaleur spécifique, car cette chaleur multipliée par 32 donne la chaleur atomique 6,5.

Le soufre se présente sous divers états allotropiques,

suivant les conditions de température auxquelles il a été soumis, états qui affectent non-seulement sa forme cristalline, mais encore sa solubilité.

Les diverses modifications du soufre forment deux groupes distincts; les unes sont cristallisées et solubles dans le sulfure de carbone, d'autres sont amorphes et insolubles.

89. *Soufres cristallisés.* — Le soufre natif est cristallisé en octaèdres aigus, à base rhomboïdale, appartenant au système du prisme orthorhombique. C'est la variété la plus stable et en laquelle toutes les autres variétés finissent par se transformer. Il se présente sous cette forme, par cristallisation dans le sulfure de carbone; le soufre octaédrique fond à 114°,5; mais si l'on chauffe du soufre à 120°, de manière à le fondre, qu'on le laisse refroidir lentement jusqu'à ce qu'il se soit formé une couche solide à la surface, on voit, en perçant cette couche et décantant les portions encore liquides, que l'intérieur de la masse est tapissé de longues aiguilles jaunes transparentes, fusibles à 120°. Ces aiguilles sont des formes secondaires du prisme rhomboïdal oblique; elles appartiennent à un tout autre système cristallin; *le soufre, cristallisant dans deux systèmes différents, est donc dimorphe.*

Les prismes obtenus par fusion ne sont pas stables; et peu à peu, à la température ordinaire, ils se convertissent en octaèdres; inversement, le soufre octaédrique maintenu à 105-110°, c'est-à-dire au-dessous de son point de fusion, se transforme en soufre prismatique; la forme prismatique n'existe donc qu'à une température élevée.

90. *Soufres amorphes.* — Lorsqu'on décompose le chlorure de soufre par l'eau, on obtient un précipité jaune, amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone,

mais qui, après avoir été fondu, devient du soufre octaédrique.

On obtient une autre variété de soufre amorphe, le *soufre mou*, quand on chauffe du soufre entre 250 et 300° et qu'on le refroidit brusquement en le laissant couler dans l'eau froide. C'est une masse molle, translucide, jaune brunâtre, se laissant étirer en fils élastiques ; au bout de quelques heures, elle repasse spontanément à l'état de soufre octaédrique ; cette transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

91. Le soufre peut se combiner à la plupart des corps simples, le charbon, l'oxygène, le phosphore, l'arsenic et la plupart des métaux ; le zinc, le fer, l'argent, l'étain brûlent avec éclat dans la vapeur de soufre. La combinaison du fer et du soufre a même lieu à la température ordinaire lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange de soufre et de fer finement divisés et humectés d'eau. Enflammé à l'air, le soufre brûle en se combinant à l'oxygène et donnant du gaz sulfureux.

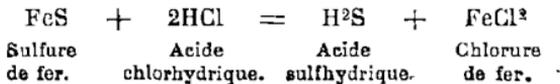
92. *Usages du soufre.* — Le soufre est la matière première de plusieurs industries chimiques importantes ; il sert à l'obtention de l'acide sulfurique. La fabrication de la poudre, des allumettes, le soufrage de la vigne, la vulcanisation du caoutchouc en consomment de grandes quantités.

En médecine, le soufre est peu usité à l'intérieur, et surtout appliqué à l'extérieur, sous forme de pommade, pour détruire l'*acarus* de la gale et combattre diverses affections cutanées.

93. **Hydrogène sulfuré** (*acide sulfhydrique*) H^2S . — L'hydrogène sulfuré ou acide sulfhydrique se trouve à l'état libre dans la nature, mais en petite quantité. Il

existe dans beaucoup d'eaux minérales, dites hépatiques ou sulfureuses, et se dégage dans les localités où l'on exploite les solfatares. Comme il se forme dans la putréfaction de diverses matières organiques sulfurées, on en rencontre des traces dans l'air atmosphérique.

On le prépare en décomposant à froid par l'acide chlorhydrique le sulfure de fer FeS obtenu par la fusion du soufre avec le fer :



On emploie dans les laboratoires un appareil à production intermittente semblable à celui qui sert à la préparation de l'hydrogène (page 8), formé de deux flacons munis de tubulures à leur partie inférieure et reliés par un tube en caoutchouc. Le flacon A contient de l'acide chlorhydrique; le flacon B renferme des fragments de sulfure de fer disposés sur un lit de verre cassé. Ce second flacon est fermé à son ouverture supérieure par un bouchon muni d'un robinet qui sert au dégagement du gaz. Le fonctionnement de cet appareil est le même que celui de l'appareil à production d'hydrogène.

94. L'hydrogène sulfuré est gazeux, incolore, d'une odeur infecte, d'une saveur désagréable, faiblement acide. Il rougit légèrement le tournesol. Sa densité est 1,19, d'où nous trouvons son poids moléculaire égal à 34. On l'analyse en le chauffant dans une cloche courbe avec de l'étain qui s'empare du soufre. Après la réaction, le volume n'a pas changé; par conséquent, deux volumes (une molécule pesant 34) d'hydrogène sulfuré renferment deux volumes (deux atomes) d'hy-

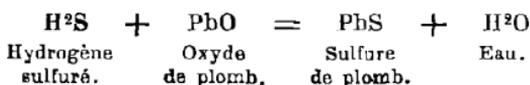
drogène et un atome de soufre pesant 32. Sa composition est donc représentée par la formule H^2S .

L'hydrogène sulfuré se condense sous la pression de dix-sept atmosphères en un liquide incolore, très-réfringent, qui à 85° au-dessous de zéro se prend en une masse blanche, cristalline.

Il se dissout dans l'eau : à 10° , un volume d'eau absorbe 3 volumes 58 de gaz sulfhydrique. Cette solution s'altère peu à peu en absorbant l'oxygène de l'air qui enlève l'hydrogène du gaz sulfhydrique, tandis que du soufre se sépare.

Il brûle avec une flamme bleue en donnant du gaz sulfureux et de la vapeur d'eau. Le chlore, le brome, l'iode, qui ont tant d'affinité pour l'hydrogène, décomposent à froid le gaz sulfhydrique en mettant le soufre en liberté; c'est en raison de cette propriété du chlore qu'on emploie celui-ci pour désinfecter l'air qui renferme de l'hydrogène sulfuré.

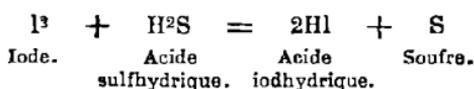
C'est un acide faible; le sodium ou l'étain chauffés dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré se substituent à l'hydrogène qui se dégage et fournissent des sulfures : il fait aussi la double décomposition avec les bases :



Il précipite un certain nombre de métaux de leurs solutions métalliques, en donnant des sulfures insolubles; aussi est-il employé dans l'analyse pour séparer les métaux. Il colore en noir un papier imprégné d'acétate de plomb.

95. SULFHYDROMÉTRIE. — Le procédé d'analyse connu sous ce nom, et dû à Dupasquier, est destiné à

faire connaître la quantité d'hydrogène sulfuré libre que renferment les eaux minérales. Il est fondé sur la réaction suivante; l'iode décompose l'hydrogène sulfuré en s'emparant de son hydrogène, et si la solution renferme en même temps de l'empois d'amidon, celui-ci ne se colorera en bleu par l'addition de l'iode qu'après la décomposition totale de l'hydrogène sulfuré, l'iode portant d'abord son action sur ce corps. Par conséquent, si à l'aide d'une burette graduée on ajoute peu à peu une solution titrée d'iode à une eau renfermant de l'acide sulfhydrique et additionnée d'empois d'amidon, on observera la coloration bleue quand on aura versé assez d'iode pour détruire l'acide sulfhydrique. Comme on sait que la réaction entre l'iode et l'hydrogène sulfuré a lieu suivant l'équation :



on voit qu'il faut 254 d'iode (une molécule) pour décomposer 34 (une molécule) d'hydrogène sulfuré.

On prépare la liqueur titrée d'iode en dissolvant 12^{gr},7 d'iode pur et 12^{gr},5 d'iodure de potassium dans de l'eau distillée, et étendant la solution de manière qu'elle occupe un litre; chaque centimètre cube de cette liqueur renferme 0^{gr},0127 d'iode. Pour faire le dosage, on place dans un vase à fond plat 250 à 500 gr. de l'eau à essayer, on ajoute une petite quantité d'une solution récemment faite d'amidon, et on verse goutte à goutte la liqueur titrée d'iode, en agitant continuellement, jusqu'à ce que l'eau ait pris une teinte bleue persistante.

Du nombre de centimètres cubes de liqueur titrée qu'on a dû verser pour arriver à la teinte bleue, on

déduit la richesse de l'eau à essayer, sachant que chaque centimètre cube de la liqueur iodurée renferme $0^{\text{sr}},0127$ d'iode et décompose $0^{\text{sr}},0017$ d'acide sulfhydrique. Il suffit de multiplier par $0^{\text{sr}},0017$ le nombre de centimètres cubes employés.

Lorsque l'eau à analyser renferme un carbonate ou un silicate alcalin, on doit, avant de doser l'acide sulfhydrique, précipiter les sels au moyen du chlorure de baryum. Comme les eaux minérales contenant de l'hydrogène sulfuré se conservent mal, il est essentiel, pour avoir un dosage exact, de le faire à la source même.

96. *Action sur l'économie.* — L'hydrogène sulfuré est très-vénéneux. Même étendu de beaucoup d'air, il agit avec une grande énergie; suivant Thénard et Dupuytren, $1/1500$ d'hydrogène sulfuré dans l'air suffit pour tuer un oiseau, $1/800$ pour tuer un chien, $1/200$ pour faire succomber un cheval. Cependant Parent-Duchâtelet a remarqué que des hommes avaient pu respirer dans un air renfermant 1 à 3 pour 100 d'hydrogène sulfuré.

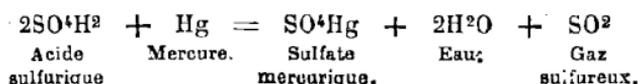
Ce gaz est absorbé non-seulement par les voies respiratoires, mais encore par la peau et les muqueuses; il est très-rapidement éliminé par l'organisme. Quand on en injecte une solution dans le rectum d'un chien, un papier imprégné d'acétate de plomb et placé dans la gueule de l'animal noircit au bout de soixante-cinq secondes par l'hydrogène sulfuré éliminé pendant l'expiration.

L'acide sulfhydrique agit en faisant subir une altération profonde au sang, qui devient noir chez les animaux empoisonnés. Les phénomènes d'intoxication comprennent des vertiges, de la perte de sensibilité, de la paralysie; quelquefois les individus tombent comme foudroyés et ne tardent pas à succomber.

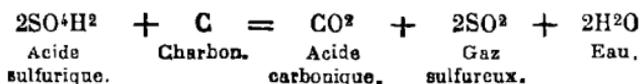
Les gaz toxiques des fosses d'aisances sont principalement formés d'hydrogène sulfuré combiné avec l'ammoniaque. (Voy. plus loin, *Sels ammoniacaux.*)

97. Gaz sulfureux SO². — Le gaz sulfureux se rencontre parmi les émanations gazeuses des volcans; il est le produit de la combustion à l'air du soufre et des sulfures métalliques, et c'est ainsi qu'on le prépare pour le convertir en acide sulfurique (§ 102).

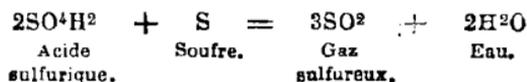
Dans les laboratoires, on se procure le gaz sulfureux en enlevant de l'eau et de l'oxygène à l'acide sulfurique SO⁴H². Si l'on veut obtenir du gaz sulfureux pur, on introduit 1 partie de mercure et 6 à 7 parties d'acide sulfurique dans un ballon muni d'un tube de sûreté et d'un tube de dégagement; on chauffe légèrement, et l'on recueille le gaz sur le mercure: dans cette réaction, il se forme de l'eau, du gaz sulfureux et du sulfate mercurique:



Quand on veut préparer une solution de gaz sulfureux, on peut remplacer le mercure par le charbon; il se forme de l'acide carbonique qui se dégage, et du gaz sulfureux qui reste en solution dans l'eau:



M. Raoul Pictet prépare industriellement le gaz sulfureux au moyen d'une réaction indiquée par M. Melsens. Il fait tomber un filet d'acide sulfurique sur du soufre chauffé à 400° dans une cornue de fonte:



98. Le gaz sulfureux est incolore, d'une odeur piquante et suffocante. Sa densité est de 2,234, ce qui nous donne 64 pour le poids de sa molécule. On détermine sa composition par synthèse en brûlant un excès de soufre dans un ballon plein d'oxygène et renversé sur le mercure. Après la combustion, on constate que le volume gazeux n'a pas changé, ce qui prouve que le gaz sulfureux renferme son propre volume d'oxygène. Une molécule ou deux volumes de ce gaz, pesant 64, contient donc deux volumes ou deux atomes d'oxygène pesant 32. Du poids de la molécule 64 de gaz sulfureux, retranchons 32 pour les deux atomes d'oxygène; il reste 32 de soufre, c'est-à-dire un atome ou un volume. La composition du gaz sulfureux est donc de deux atomes d'oxygène et d'un atome de soufre, ce que l'on représente par la formule SO^2 .

Le gaz sulfureux se liquéfie lorsqu'on le reçoit dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant formé de glace et de sel. Liquéfié, il bout à $- 8^\circ$; quand on le vaporise rapidement en y dirigeant un courant d'air, il absorbe une telle quantité de chaleur pour se volatiliser qu'il peut solidifier le mercure.

M. Raoul Pictet a appliqué le froid produit par la volatilisation de l'acide sulfureux liquide à la production de la glace.

L'acide sulfureux liquide circule dans un système tubulaire où il se volatilise en refroidissant un liquide incongelable (l'eau salée) placé dans une cuve en tôle où sont immergées les bûches à congélation. Revenu à l'état gazeux, le gaz sulfureux est comprimé par une pompe à double effet, mue au moyen de la vapeur, réduit de nouveau à l'état liquide et renvoyé au réservoir d'où il était sorti.

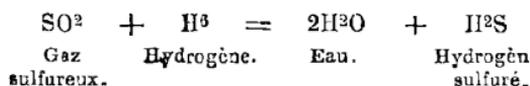
Cet appareil permet d'obtenir la glace à un prix de revient très-minime.

99. Le gaz sulfureux est impropre à la combustion. Il se dissout dans l'eau, qui en absorbe à 20°, 39,4 volumes, et à 0° près de 80 volumes. Cette solution s'altère au contact de l'air; le gaz absorbe peu à peu l'oxygène de l'air en se transformant en acide sulfurique.

À l'état sec, il ne se combine pas avec l'oxygène, mais les deux gaz dirigés sur de la mousse de platine fortement chauffée s'unissent et donnent de l'anhydride sulfurique SO³.

Il s'empare de l'oxygène d'un certain nombre de composés, réduit l'acide iodique à l'état d'iode, transforme l'acide arsénique en acide arsénieux et s'oxyde aux dépens de l'acide azotique; dans toutes ces réactions, il se convertit en acide sulfurique. La dernière est employée industriellement pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on introduit une solution de gaz sulfureux dans un appareil qui dégage de l'hydrogène au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, il y a réduction complète de l'acide sulfureux et production d'hydrogène sulfuré :

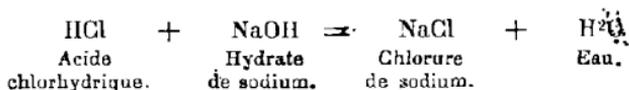
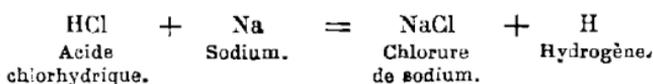


Le gaz sulfureux et sa solution détruisent diverses matières colorantes, soit en s'y combinant pour donner des composés incolores, soit en leur enlevant de l'oxygène. Une rose plongée dans une solution sulfureuse se décolore, mais reprend sa teinte primitive par un lavage immédiat à l'eau acidulée d'acide sulfurique;

mais, si le contact de l'acide sulfureux se prolonge, la matière colorante de la rose est entièrement détruite.

On se sert du gaz sulfureux pour blanchir les étoffes de laine et de soie, qui seraient attaquées par le chlore et les hypochlorites. On humecte les étoffes d'eau et on les suspend dans de grandes chambres où l'on brûle du soufre; on lave ensuite les étoffes avec une eau alcaline pour enlever les dernières traces d'acide sulfureux. En effet, si les étoffes retenaient un peu d'acide sulfureux, celui-ci, sous l'influence simultanée de l'eau et de l'air, se convertirait en acide sulfurique qui détruirait le tissu.

100. Le gaz sulfureux sec est aussi appelé *acide sulfureux*, mais c'est-là une expression impropre. Nous avons en effet défini les acides des combinaisons de l'hydrogène avec les radicaux ou les éléments électro-négatifs, combinaisons dans lesquelles l'hydrogène peut être remplacé par des métaux, ou qui font la double décomposition avec les oxydes métalliques pour former des sels :



Les corps qui résultent de ces substitutions ou de ces doubles décompositions sont des sels, et comme nous l'avons dit précédemment, étant donné un sel, on remonte à son acide en remplaçant le métal par de l'hydrogène :



Le gaz sulfureux, ne renfermant pas d'hydrogène, ne peut être considéré comme un acide; mais, si à ses solutions on ajoute du sodium ou de la soude, on obtient un sel, le sulfite de sodium SO^2Na^2 . Le véritable acide sulfureux, par conséquent, serait SO^2H^2 ; cet acide n'existe qu'en solution; il n'est pas stable et se dédouble facilement en gaz sulfureux SO^2 et en eau H^2O . Quant au gaz SO^2 qu'on appelle d'ordinaire acide sulfureux, il n'est à proprement parler que l'anhydride du véritable acide sulfureux.

Les anhydrides d'acides sont donc des corps qui, en présence de l'eau, donnent des acides plus ou moins stables, ou se comportent comme des acides.

101. **Anhydride sulfurique SO^3 .** — Lorsqu'on dirige un courant d'oxygène et de gaz sulfureux SO^2 dans

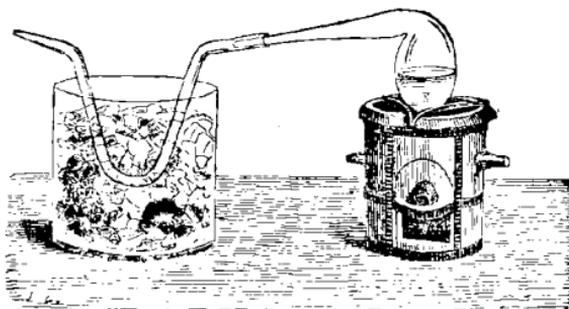


Fig. 22. — Préparation de l'anhydride sulfurique.

un tube de porcelaine renfermant de la mousse de platine et chauffé à 200° , les deux gaz se combinent directement. Le produit de la réaction est une masse blanche à laquelle la densité de vapeur et l'analyse assignent la formule SO^3 et qui, traitée par l'eau, fournit l'acide sulfurique SO^4H^2 ; c'est donc l'anhydride sulfurique.

On le prépare d'ordinaire au moyen de l'acide sulfurique de Nordhausen (§ 106), qui est une combinaison

d'anhydride sulfurique SO^3 et d'acide sulfurique ordinaire SO^4H^2 . Il suffit de chauffer l'acide de Nordhausen à une température de 80° , dans une cornue en communication avec un tube recourbé plongé dans un mélange réfrigérant (fig. 22). L'anhydride sulfurique s'y condense à l'état solide.

C'est une masse cristalline blanche, formée de cristaux déliés, soyeux, ressemblant à l'amiante. Sa densité est de 1,95; il fond à 16° en un liquide oléagineux qui bout à 46° . Projeté dans l'eau, il s'y combine avec énergie en produisant un sifflement analogue à celui que produirait l'immersion d'un fer rouge; dans cette réaction, l'anhydride sulfurique SO^3 passe à l'état d'acide sulfurique SO^4H^2 . Il possède une grande tension de vapeur et fume abondamment à l'air, en se combinant avec l'eau que renferme l'atmosphère.

102. Acide sulfurique SO^4H^2 . — L'acide sulfurique libre n'existe qu'en petite quantité dans la nature; on a signalé sa présence dans quelques eaux coulant dans des terrains volcaniques, comme la rivière de Ruiz, dans la Nouvelle-Grenade, qui en renferme jusqu'à 5 grammes par litre, et dans les eaux de la Méditerranée, aux environs des îles volcaniques de l'Archipel grec, et principalement dans la baie de Santorin.

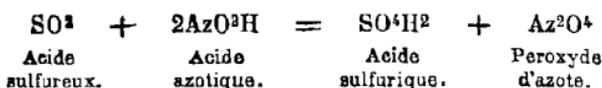
L'acide sulfurique, connu depuis longtemps sous le nom d'huile de vitriol, a été indiqué pour la première fois par Basile Valentin, qui le préparait en distillant le sulfate de fer. Le procédé actuel consiste à oxyder le gaz sulfureux produit par la combustion du soufre ou des sulfures métalliques.

Il est basé sur la série de réactions suivante :

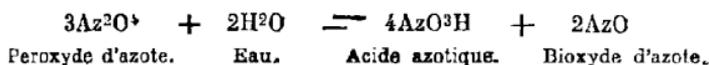
Le soufre et les sulfures métalliques brûlant au contact de l'air donnent du gaz sulfureux SO^2 .

Le gaz sulfureux est oxydé par l'acide azotique AzO^3H ,

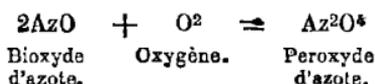
passé à l'état d'acide sulfurique, tandis que l'acide azotique lui-même se convertit en peroxyde d'azote Az^2O^4 (vapeur nitreuse ou acide hypoazotique) :



Ce sont là les réactions primordiales ; si elles jouaient seules un rôle, il faudrait une quantité considérable d'acide azotique, deux molécules, pour en produire une d'acide sulfurique. Mais les propriétés du peroxyde d'azote entrent en jeu à leur tour. Au contact de l'eau, il régénère une partie de l'acide azotique, en même temps qu'il donne un autre composé oxygéné de l'azote, le bioxyde d'azote AzO :



Cet acide azotique régénéré agit de nouveau sur le gaz sulfureux. Quant au bioxyde d'azote, il n'est pas perdu, car en présence de l'air il fixe de l'oxygène et donne du peroxyde d'azote :



et celui-ci par l'action de l'eau donnera de nouveau de l'acide azotique et du bioxyde d'azote, qui subissent le même cycle de réactions.

Ainsi l'oxygène qui se fixe sur le gaz sulfureux pour le convertir en acide sulfurique est enlevé à l'air par l'intermédiaire du bioxyde d'azote, celui-ci se transfor-

mant en peroxyde d'azote, qui au contact de l'eau donne le l'acide azotique.

Pour obtenir l'acide sulfurique, il suffit donc de faire réagir l'acide azotique sur le gaz sulfureux, de fournir au peroxyde d'azote l'eau nécessaire pour le dédoubler en acide azotique et bioxyde d'azote, et enfin de donner à ce dernier l'air qui le convertit en peroxyde. Ce sont ces diverses conditions que l'on réalise dans la production industrielle de l'acide sulfurique.

On se sert de grandes chambres doublées de plomb, d'une capacité totale de 1500 mètres cubes environ, et dans lesquelles la production de l'acide sulfurique est continue. Le gaz sulfureux est obtenu par la combustion du soufre ou de sulfures métalliques, et dirigé dans une chambre où il rencontre de l'acide azotique. Les produits de la réaction se rendent dans les autres parties de l'appareil, où l'on injecte en même temps de la vapeur d'eau pour réagir sur le peroxyde d'azote, et de l'air pour transformer le bioxyde d'azote. La figure 23 montre la disposition de ces chambres de plomb.

Avec un appareil de 1500 mètres cubes de capacité, on brûle 1000 kilogrammes de soufre dans les vingt-quatre heures, de manière à produire 3000 kilogrammes d'acide sulfurique.

Tel qu'il sort des chambres de plomb, l'acide sulfurique n'est pas commercial; il renferme une grande quantité d'eau, dont on le prive par évaporation. On le chauffe d'abord dans des chaudières plates de plomb jusqu'à ce qu'il marque 59 ou 60° au pèse-acide de Baumé; plus concentré il attaquerait les chaudières de plomb; aussi termine-t-on la concentration dans des cornues de platine jusqu'à ce que la densité de l'acide soit de 1,84, correspondant à 66° Baumé.

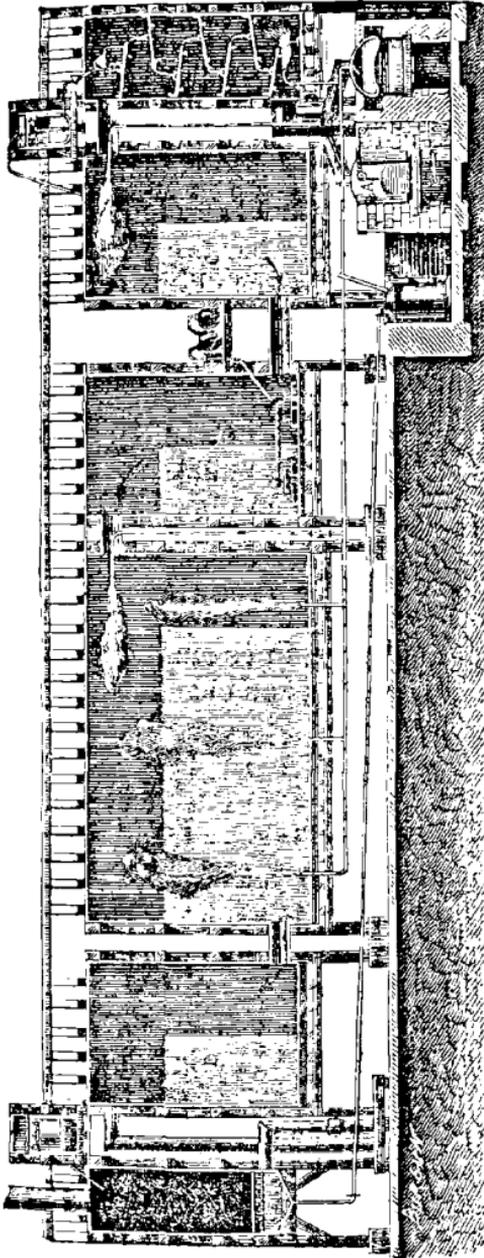


Fig. 23. — Fabrication industrielle de l'acide sulfurique.

A. Fourneau où brûle le soufre pour se convertir en gaz sulfureux. — B. Première chambre où sur des tablettes de plomb coule de l'acide sulfurique chargé de vapeurs nitreuses. — C. Deuxième chambre où réagissent le gaz sulfureux et les vapeurs nitreuses venant de l'acide sulfurique impur de la chambre B. — D. Troisième chambre où l'acide azotique tombe en cascades sur des étagères en briques pour multiplier ses surfaces et réagit sur l'acide sulfureux. — E. Grande chambre où l'on injecte de la vapeur d'eau et de l'air et où les réactions se continuent; son sol est plus bas que celui des autres chambres; l'acide sulfurique formé s'y réunit. — F. Chambre où les gaz qui n'ont pas réagi se refroidissent. — G. Caisse pleine de coke, où l'on fait couler de l'acide sulfurique destiné à absorber la vapeur nitreuse qui n'a pas réagi. C'est cet acide sulfurique qu'on renvoie ensuite dans la chambre B pour utiliser la vapeur nitreuse dont il est chargé.

On obtient ainsi l'acide sulfurique ou huile de vitriol du commerce, contenant 95 pour 100 d'acide SO^4H^2 et 5 pour 100 d'eau. S'il est bon pour la plupart des usages industriels, il n'est pas chimiquement pur et renferme du sulfate de plomb, de l'acide azotique, un peu de peroxyde d'azote et souvent de l'acide arsénique, quand le gaz sulfureux a été produit non par la combustion du soufre, mais par celle de sulfures métalliques contenant de l'arsenic.

On débarrasse l'acide sulfurique de ces substances étrangères en le soumettant à la distillation, rejetant les premières portions distillées qui renferment les composés oxygénés de l'azote ; le sulfate de plomb et l'acide arsénique restent dans la cornue.

Comme la distillation de l'acide sulfurique s'accompagne de soubresauts violents, quand on chauffe le fond de la cornue, on le distille au moyen d'une grille annulaire, présentant au centre un espace circulaire où repose le fond de la cornue, dont on chauffe seulement les parties latérales (fig. 24).

103. L'acide sulfurique purifié par la distillation a une densité de 1,842 à 12°, près de deux fois celle de l'eau. Il bout à 325° et se solidifie à — 34° ; il renferme encore une petite quantité d'eau, environ 1,5 pour 100.

En le soumettant plusieurs fois à la congélation et décantant chaque fois les portions liquides, on finit par enlever l'eau mélangée et par obtenir l'acide sulfurique SO^4H^2 , rigoureusement pur solide, cristallisé, fondant à 10°,5 et bouillant à 338° (Marignac). On voit qu'une petite quantité d'eau suffit pour modifier les propriétés physiques de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique est très-hygroscopique ; exposé à l'air, il absorbe assez d'eau pour doubler de poids dans l'espace de quelques jours. Aussi est-il employé

dans les laboratoires comme agent de dessiccation.

Il est soluble dans l'eau en toutes proportions. Le mélange de l'acide sulfurique avec de l'eau amène un dégagement de chaleur considérable : s'il a lieu dans les proportions de 4 parties d'acide concentré avec une partie d'eau, la température s'élève presque immédiatement à 100° , et l'on observe qu'après le refroidissement le mélange occupe un volume moins considérable que la somme des volumes d'eau et d'acide sulfurique ; il y a eu contraction.

Lorsqu'on ajoute à de l'acide sulfurique SO^4H^2 , une

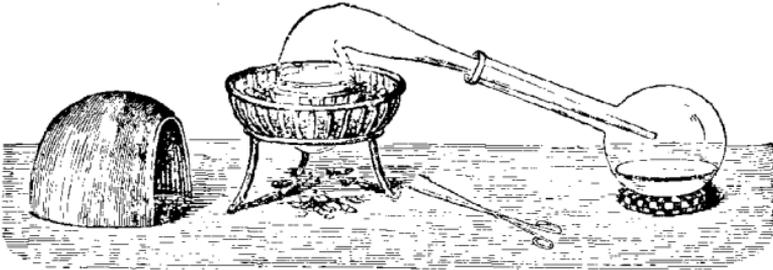


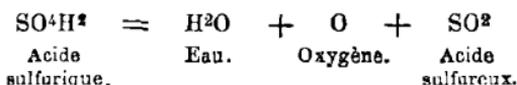
Fig. 24. — Distillation de l'acide sulfurique.

molécule d'eau H^2O , c'est-à-dire 18,3 0/0 du poids de l'acide, on obtient un hydrate cristallisable en gros prismes à six pans, d'une densité de 1,78 et fondant à $7^{\circ},5$.

L'avidité de l'acide sulfurique pour l'eau est telle qu'il détruit diverses substances organiques, en leur enlevant de l'oxygène et de l'hydrogène dans les rapports nécessaires pour faire de l'eau ; aussi noircit-il immédiatement le papier, le bois, le sucre, en leur faisant subir une destruction analogue à la carbonisation.

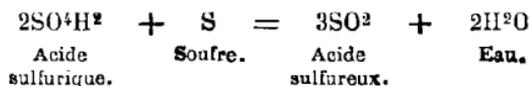
Lorsqu'on dirige un filet d'acide sulfurique dans une cornue renfermant des fragments de porcelaine et

chauffée au rouge, il se dédouble en eau, oxygène et gaz sulfureux :



MM. H. Deville et Debray ont appliqué cette décomposition à la production industrielle de l'oxygène.

Un grand nombre de corps avides d'oxygène, cuivre, mercure, charbon, chauffés avec l'acide sulfurique, le convertissent en gaz sulfureux ; le soufre s'oxyde également aux dépens de l'acide sulfurique :

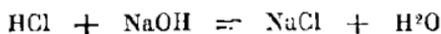


C'est sur cette propriété que sont fondés les divers modes d'obtention du gaz sulfureux.

Divers métaux agissent autrement que le mercure et le cuivre ; ils déplacent simplement l'hydrogène de l'acide sulfurique et fournissent des sulfates ; c'est ainsi qu'agit le zinc. Nous avons vu que cette réaction est appliquée à l'obtention de l'hydrogène.

104. *Des acides bibasiques.* — Nous avons regardé les acides comme des corps renfermant de l'hydrogène remplaçable par les métaux.

L'acide chlorhydrique HCl, l'acide bromhydrique HBr, l'acide chlorique ClO³H, ne renferment qu'un atome d'hydrogène remplaçable par un métal, et, quand ils font la double décomposition, la réaction a lieu entre une molécule de l'acide et une seule molécule d'hydrate de sodium :



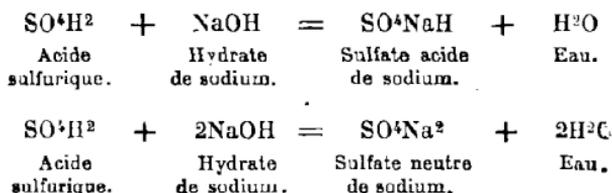
Ces acides ne forment qu'une série de sels, n'ayant qu'un seul atome d'hydrogène remplaçable.

Il n'en est pas de même de l'acide sulfurique SO^4H^2 ; tandis qu'un seul atome de sodium se substitue à l'atome d'hydrogène de l'acide chlorhydrique, il peut s'en substituer deux dans l'acide sulfurique.

La substitution partielle donne un sulfate acide de sodium SO^4NaH , et la substitution totale donne un sel neutre, le sulfate de sodium SO^4Na^2 .

L'acide sulfurique peut donc former avec le sodium comme avec le potassium, l'argent, deux séries de sels.

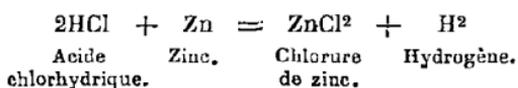
Ces mêmes sels se forment par double décomposition. Ainsi avec l'hydrate de sodium nous avons :



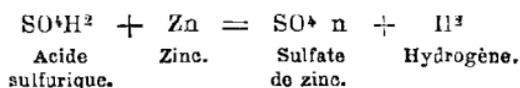
Tandis que les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, chlorique, etc., ne font la double décomposition qu'avec une molécule de la base *hydrate de sodium*, l'acide sulfurique fait la double décomposition avec deux molécules de cette base. C'est ce fait qu'on indique en disant que les premiers sont des acides monobasiques, tandis que l'acide sulfurique est un acide bibasique.

Le potassium, le sodium, l'argent, sont des métaux dont le poids atomique est bien déterminé, et l'expérience montre que leur atome se substitue à un seul atome d'hydrogène. On les dit *métaux monoatomiques*.

Il est d'autres métaux dont l'atome ne peut se substituer qu'à deux atomes d'hydrogène, tels sont le zinc, le baryum, le calcium, etc. Quand ils sont en présence d'un acide monobasique, comme l'acide chlorhydrique, ils se substituent à deux atomes d'hydrogène de deux molécules d'acide, et fixent ainsi deux atomes de chlore :



Avec les acides bibasiques, comme l'acide sulfurique, un atome de ces métaux remplace les deux atomes d'hydrogène :



On dit ces métaux *diatomiques*, pour rappeler qu'ils remplacent deux atomes d'hydrogène. Nous reviendrons en traitant de la classification des métaux sur ces faits que nous avons dû signaler pour faire comprendre la différence de constitution des sels d'un même acide.

105. *Usages de l'acide sulfurique.* — On consomme d'énormes quantités d'acide sulfurique ; il sert en effet à la préparation de l'acide azotique, de l'acide chlorhydrique et, par suite des chlorures décolorants, à la transformation du sel marin en sulfate pour l'obtention de la soude, à la fabrication des superphosphates de chaux, de l'éther, du phosphore, de l'acide acétique, du sublimé corrosif, etc.

106. ACIDE SULFURIQUE DE NORDHAUSEN. — Appelé aussi *acide sulfurique fumant*, *acide de Saxe*, l'acide

de Nordhausen est essentiellement formé par un composé défini $S^2O^7H^2$, mélangé d'un petit excès d'acide sulfurique ordinaire.

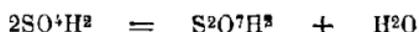
C'est un liquide oléagineux, légèrement coloré en brun, fumant à l'air, se solidifiant à 0° . On l'obtient en calcinant du sous-sulfate ferrique ou sulfate basique d'oxyde de fer dans des cornues de grès. Ce sel, parfaitement sec, ne donnerait à la calcination que l'anhydride sulfurique; mais, comme il renferme toujours un peu d'eau, le produit de la distillation est une combinaison d'anhydride sulfurique et d'acide sulfurique ordinaire, avec un petit excès de ce dernier.

M. Winckler a proposé récemment un mode de préparation de l'acide de Nordhausen au moyen de l'acide sulfurique ordinaire. Ce procédé est fondé sur la décomposition au rouge de l'acide sulfurique ordinaire en eau, gaz sulfureux et oxygène, et sur la transformation du gaz sulfureux et de l'oxygène en anhydride sulfurique SO^3 par l'action de la mousse de platine chauffée.

Les produits de la décomposition de l'acide sulfurique par la chaleur, eau, gaz sulfureux et oxygène, sont dirigés dans des serpentins refroidis où la majeure partie de l'eau se condense, puis sur du coke imprégné d'acide sulfurique qui retient les dernières traces d'eau. Les deux gaz ainsi desséchés arrivent dans des tubes remplis d'amiante platinée, chauffés au rouge faible et s'y unissent pour se convertir en anhydride sulfurique SO^3 , que l'on reçoit dans une quantité d'acide sulfurique ordinaire, calculée de manière à avoir à peu près la combinaison $S^2O^7H^2$ avec un très-faible excès de SO^4H^2 , ce qui constitue l'acide de Nordhausen.

Pour retirer la combinaison définie $S^2O^7H^2$ de l'acide

de Nordhausen du commerce, on distille et l'on recueille seulement la première moitié du produit. La portion distillée se solidifie en une masse cristalline fusible à 35°. On peut considérer ce corps comme un anhydride de l'acide sulfurique ordinaire, formé par l'union de deux molécules d'acide SO^4H^2 avec élimination d'une molécule d'eau :



Chauffé doucement vers 80°, l'acide de Nordhausen laisse distiller de l'anhydride sulfurique SO^3 .

On emploie l'acide de Nordhausen dans les arts pour dissoudre l'indigo et préparer les solutions de cette matière colorante, connues sous le nom de *bleu de Saxe* et *bleu de composition*.

Le résidu de la préparation de cet acide est du peroxyde de fer ou colcothar, qui sert à la peinture commune et au polissage des glaces.

107. ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'ÉCONOMIE. — L'acide sulfurique a peu d'usages médicaux ; à l'intérieur, on l'emploie comme hémostatique, à la dose de 2 grammes par litre d'eau ; cette solution constitue la limonade sulfurique. A l'extérieur, il sert quelquefois comme caustique.

L'acide sulfurique, appliqué sur la peau ou les muqueuses, les désorganise rapidement en amenant des ulcérations, siège d'une suppuration abondante. Ingré à l'état concentré dans les voies digestives, il provoque une violente douleur à la région épigastrique, des coliques atroces, des vomissements sanguinolents, des selles nombreuses ; la peau se recouvre d'une sueur froide ; le pouls est petit, précipité, et la mort arrive souvent quelques heures après l'ingestion du poison.

A l'autopsie, on constate une phlogose extrême du tube digestif, dont les parois sont ulcérées et quelquefois perforées. Autour de la bouche, sur la langue, le palais, il existe des taches brunes et des eschares.

Le médecin appelé à combattre un empoisonnement par l'acide sulfurique doit d'abord tâcher de neutraliser l'acide qui se trouve dans l'estomac, en administrant de la magnésie délayée dans l'eau, puis combattre les symptômes de l'irritation du tube digestif par un traitement antiphlogistique approprié.

108. RECHERCHE DE L'ACIDE SULFURIQUE. — On réunit les matières rendues par le vomissement à celles que renferme l'estomac ; on les fait bouillir quelques instants avec de l'eau distillée, et l'on filtre la liqueur.

D'autre part, on coupe en morceaux le tube digestif, on le fait bouillir dans un ballon pendant une heure avec de l'eau distillée, et l'on joint la solution filtrée à celle qu'on a déjà obtenue. On évapore ces solutions au bain-marie, dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce que le résidu soit fortement acide et commence à se colorer. A ce liquide refroidi on ajoute quatre fois son volume d'alcool, qui ne dissout pas les sulfates normalement contenus dans les humeurs, mais dissout seulement l'acide sulfurique. On étend la solution alcoolique de son volume d'eau distillée, on la chauffe pour chasser l'alcool, et dans la solution aqueuse se trouve l'acide sulfurique, qu'on reconnaît aux réactions suivantes :

On prend la moitié de la liqueur, on l'additionne d'acide azotique et d'azotate de baryum ; il se précipite du sulfate de baryum qu'on dessèche et qu'on transforme en sulfure en le calcinant avec du charbon. Le

résidu de la calcination est traité par l'acide chlorhydrique; il se dégage de l'hydrogène sulfuré, reconnaissable à son odeur et à son action sur le papier imprégné d'acétate de plomb qu'il noircit.

Une autre portion de la liqueur est concentrée et chauffée avec du cuivre; il se forme du gaz sulfureux d'une odeur piquante facile à reconnaître, et que l'on caractérise en le dirigeant sur du papier imprégné d'iodate de potassium et d'empois d'amidon. Le gaz sulfureux s'empare de l'oxygène de l'iodate pour former de l'acide sulfurique et par suite du sulfate de potassium, et met en liberté l'iode qui colore en bleu l'empois d'amidon.

109. *Acides hydrosulfureux et hyposulfureux.* — *Série thionique.* — Il existe plusieurs autres composés oxygénés du soufre, constituant des acides peu stables, et qui pour la plupart n'ont pu être obtenus à l'état de liberté, mais dont on a préparé les sels.

Ils comprennent :

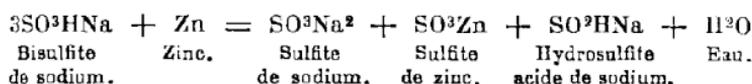
L'acide hydrosulfureux.....	SO^2H^2
L'acide hyposulfureux.....	$\text{S}^2\text{O}^3\text{H}^2$
L'acide hyposulfurique ou dithionique.	$\text{S}^2\text{O}^5\text{H}^2$
L'acide trithionique.....	$\text{S}^3\text{O}^6\text{H}^2$
L'acide tétrathionique.....	$\text{S}^4\text{O}^8\text{H}^2$

La série des quatre derniers est désignée sous le nom de *série thionique*.

110. L'acide hydrosulfureux SO^2H^2 a été découvert par M. Schützenberger. Il n'a pas été isolé à l'état de pureté, sa solution aqueuse se décomposant rapidement.

Le sel acide de sodium SO^2HNa est cristallisable; il se produit par l'action du zinc en lames sur le bisul-

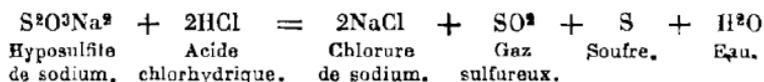
fité de sodium, il se forme en même temps du sulfite de zinc et du sulfite de sodium :



L'acide hydrosulfureux et ses sels sont de puissants réducteurs, l'acide hydrosulfureux se décomposant en gaz sulfureux SO^2 et en hydrogène H^2 .

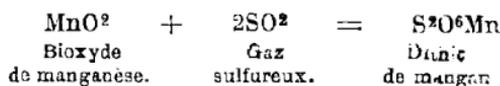
Le sel neutre de sodium est employé comme réducteur dans la teinture en indigo. (Voyez *Sels de sodium*.)

111. L'acide hyposulfureux $\text{S}^2\text{O}^3\text{H}^2$ n'existe pas à l'état de liberté; lorsqu'on ajoute un acide à un hyposulfite, il se dégage du gaz sulfureux SO^2 et il se dépose du soufre :

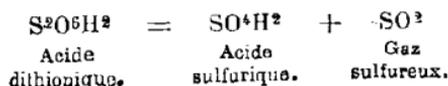


(Voyez *Sels de sodium*.)

112. *Acide dithionique (hyposulfurique)* $\text{S}^2\text{O}^6\text{H}^2$. — On l'obtient à l'état de sel de manganèse par l'action d'un courant de gaz sulfureux sur le bioxyde de manganèse finement pulvérisé, en suspension dans l'eau :



La solution de l'acide dithionique peut être concentrée dans le vide jusqu'à la densité de 1,347. Si l'on veut la concentrer plus fortement, l'acide dithionique se décompose en acide sulfurique et gaz sulfureux :



113. Les autres acides thioniques ont été obtenus à l'état de solution étendue, mais ils se décomposent également par la concentration de la liqueur.

Excepté l'hyposulfite et l'hydrosulfite de sodium, tous ces acides et leurs sels sont sans emploi.

114. **Chlorure, iodure de soufre.** — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur un excès de soufre maintenu en fusion, il distille un liquide mobile, jaune rougeâtre, d'une odeur infecte, bouillant à 136° , d'une densité de 1,68 : c'est le *chlorure de soufre* S^2Cl^2 . Ce corps en dissolution avec un excès de soufre dans la benzine sert à la vulcanisation du caoutchouc.

L'*iodure de soufre* employé en médecine contre les maladies cutanées se prépare, d'après le Codex, en fondant dans une cornue de verre quatre parties d'iode et une de soufre. C'est un mélange et non une combinaison définie, car l'alcool et l'éther lui enlèvent de l'iode.

SÉLÉNIUM, TELLURE.

115. **Sélénium.** — Le *sélénium*, représenté par le symbole Se, est un élément peu répandu; on ne le trouve que dans certaines pyrites de Suède, où il a été découvert par Berzelius. Il est solide, cristallisé en prismes quadrangulaires d'un brun foncé, d'une densité de 4,5 à 4 8. Il peut se présenter comme le soufre sous divers états allotropiques. Son poids atomique est 80.

L'acide sélénydrique ou hydrogène sélénié, constitué comme l'acide sulfhydrique, renferme H^2Se . Le sélénium fournit aussi des combinaisons oxygénées.

116. **Tellure.** — La *tellure*, dont le poids atomique est 129 et le symbole Te, se trouve à l'état natif en Hon-

grie et en Transylvanie. Il est d'un aspect métallique, brillant, cristallin, d'une couleur pâle. Sa densité est de 6,25. Son poids atomique est 129.

Il forme une combinaison hydrogénée, l'acide tellurhydrique H^2Te , et des acides oxygénés.

Relations des éléments de la famille de l'oxygène.

117. Les quatre éléments de la famille de l'oxygène, oxygène, soufre, sélénium, tellure, ont pour propriété caractéristique, et qui les distingue des éléments de la famille du chlore, de se combiner avec deux atomes d'hydrogène pour donner des composés gazeux ou volatils, neutres ou acides. Un volume de ces corps à l'état gazeux s'unit à deux volumes d'hydrogène et fournit deux volumes du composé à l'état de gaz, de sorte que la condensation est d'un tiers; ce sont H^2O , H^2S , H^2Se , H^2Te . On exprime ce fait de la combinaison d'un atome de ces corps avec deux atomes d'hydrogène, en disant qu'ils sont *diatomiques*; leurs atomes ont vis-à-vis de l'hydrogène une puissance de combinaison double de celle du chlore, du brome, de l'iode, qui s'unissent à l'hydrogène atome pour atome.

Les poids atomiques de ces quatre éléments offrent des relations intéressantes; ainsi celui de l'oxygène 16 est moitié de celui du soufre 32.

Malgré ces relations, l'oxygène est un peu en dehors des autres éléments; il est, comme le soufre, le sélénium, le tellure, un élément diatomique, mais c'est surtout entre les trois derniers que les rapports sont étroits.

En effet, le poids atomique du sélénium est à peu près la moyenne entre celui du soufre et du tellure. Entre le poids atomique du soufre 32 et celui du sélé

nium 80, d'une part, celui du sélénium 80 et du tellure 129, d'autre part, il y a une différence de 48 à 49 :

$$32 + 48 = 80 \qquad 80 + 49 = 129$$

et cette différence 48 est la somme des poids atomiques du soufre et de l'oxygène.

Les densités de ces trois éléments à l'état de cristaux présentent des relations analogues. La densité du sélénium 4,6 est la moyenne entre celle du soufre 2,05 et celle du tellure 6,25.

Les trois dérivés hydrogénés, acides sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique sont gazeux, vénéneux, inflammables, peu solubles dans l'eau, produits par des réactions du même ordre et présentant le même ensemble de propriétés.

On retrouve les mêmes analogies dans les composés oxygénés :

SO^2	SeO^2	TeO^2
Anhydride sulfureux.	Anhydride sélénieux.	Anhydride tellureux.
»	SeO^3H^2	TeO^3H^2
	Acide sélénieux.	Acide tellureux.
SO^3	»	TeO^3
Anhydride sulfurique.		Anhydride tellurique.
SO^4H^2	SeO^4H^2	TeO^4H^2
Acide sulfurique.	Acide séléinique.	Acide tellurique.

CHAPITRE VII

AZOTE. — AIR ATMOSPHÉRIQUE

Azote. — Air atmosphérique : Analyse, acide carbonique, eau, principes divers. — Air confiné.

AZOTE

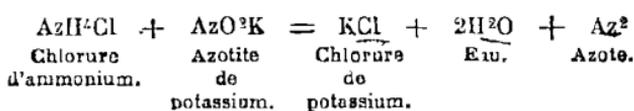
118. Les éléments de la famille de l'azote comprennent l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth.

L'azote se trouve à l'état de liberté dans l'air atmosphérique, mélange renfermant sur 100 volumes environ 80 volumes d'azote. Son nom (α , privatif, ζωή, vie) lui vient de ce qu'il constitue cette portion de l'air impropre à entretenir la respiration.

Quand on brûle du phosphore dans une cloche pleine d'air et renversée sur l'eau, le phosphore s'empare de tout l'oxygène, se convertit en acide phosphorique, qui se dissout dans l'eau, et le résidu est du gaz azote.

Pour se procurer celui-ci en quantité notable et à l'état de pureté, on dirige un courant d'air dans un tube renfermant des fragments de potasse qui retiennent la vapeur d'eau et l'acide carbonique, puis dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et contenant de la tournure de cuivre. Le métal s'oxyde en fixant l'oxygène de l'air, tandis que de l'azote se dégage à l'autre extrémité de l'appareil.

On peut aussi obtenir de l'azote en portant à l'ébullition une solution concentrée d'azotite d'ammonium AzO^2, AzH^4 qui se décompose en eau et en azote. Comme l'azotite d'ammonium est un sel difficile à préparer, on peut le remplacer par un mélange d'azotite de potassium et de chlorure d'ammonium (sel ammoniac) :



149. L'azote est un gaz incolore, plus léger que l'air. Il a été liquéfié par M. Cailletet. Sa densité est de 0,9714, et un litre pèse 1^{er},257. Son poids moléculaire, déduit de sa densité, est donc 28, et son poids atomique, d'après les analyses des corps azotés, est de 14; la molécule de l'azote renferme donc deux atomes d'azote; on représente l'atome de l'azote par le symbole $Az = 14$.

Ce gaz est très peu soluble dans l'eau, car 100 volumes d'eau à 15° n'en dissolvent qu'un volume et demi.

Il n'est pas inflammable, n'entretient ni la combustion ni la respiration, mais n'exerce aucune influence fâcheuse sur l'organisme, puisque nous en introduisons chaque jour des quantités considérables dans nos poumons.

Ses affinités sont peu énergiques; il ne se combine directement qu'avec un petit nombre de corps, le carbone, le bore, le silicium, le magnésium.

Sous l'influence d'une série d'étincelles électriques et en présence de la vapeur d'eau, l'azote se combine avec l'oxygène et avec l'hydrogène pour former un peu d'azotate d'ammonium et d'acide azotique, ainsi que l'a montré Cavendish.

Malgré ses faibles affinités, l'azote n'en est pas moins un des éléments les plus importants; il fait partie inté-

grante des principes immédiats des tissus animaux et végétaux, l'albumine, la fibrine, la caséine, le gluten, etc. Il entre dans la composition de l'ammoniaque du cyanogène, des alcaloïdes naturels et artificiels, etc.

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

120. L'atmosphère est un mélange d'azote et d'oxygène libres, en proportions à peu près constantes, contenant en outre des quantités notables de gaz carbonique, de vapeur d'eau, de différents composés gazeux, et tenant en suspension des particules diverses d'origine minérale ou organique.

L'air fut considéré comme un élément jusqu'à la fin du XVII^e siècle. En 1667, un médecin anglais, John Mayow, à la suite d'expériences remarquables interprétées avec une admirable puissance de raisonnement, annonça que l'air n'est pas un corps simple, et qu'il renferme une partie plus active, un principe, l'*esprit igno-aérien*, auquel sont dues les propriétés de l'air. C'est à la fixation de ce principe sur les métaux que Mayow attribua leur augmentation de poids pendant la calcination; c'est lui qu'il regarda comme l'agent actif de l'air dans l'acte de la respiration.

« Le principe igno-aérien, dit-il, n'est pas tout l'air lui-même; il n'en constitue qu'une partie, mais la partie la plus active... Les particules aériennes absorbées pendant la respiration sont destinées à changer le sang veineux en sang artériel. »

Enfin, il attribua à ce principe les phénomènes de la fermentation du moût de vin, de la bière, la transformation du vin en vinaigre.

Remplacez dans le livre de Mayow le nom de principe igno-aérien par celui d'oxygène, et après deux

siècles nous n'avons rien à retrancher de ce qu'écrivait cet homme illustre. Mais Mayow, en reconnaissant le rôle de l'oxygène, n'eut pas le bonheur de l'isoler et de mettre hors de doute ses hardies conceptions. Il n'avait que vingt-neuf ans lorsqu'il les énonçait, et il mourut à trente-quatre ans, laissant inachevé un édifice qu'un homme de génie comme lui, que Lavoisier seul réussit à élever.

121. C'est Lavoisier, en effet, qui, après de nom-

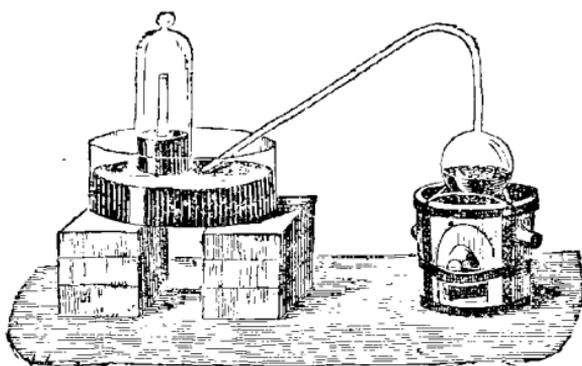


Fig. 25. — Analyse de l'air par le mercure.

breuses recherches sur la cause de l'augmentation de poids des métaux durant leur calcination, parvint à donner d'une façon rigoureuse la démonstration expérimentale de la composition de l'air.

Voici la mémorable expérience du grand chimiste français :

Il introduisit 120 grammes de mercure dans une cornue dont le col recourbé s'engageait sous une cloche renversée sous le mercure (fig. 25), après avoir pris soin de mesurer exactement le volume d'air contenu dans tout l'appareil, et il chauffa le mercure à une température voisine de l'ébullition pendant douze jours et douze nuits. Le mercure se recouvrit de pelli-

cules rouges dès le deuxième jour. Voyant après douze jours que la transformation ne faisait plus de progrès, Lavoisier éteignit le feu, et, une fois l'appareil refroidi, il mesura l'air restant, qui avait perdu toutes ses propriétés habituelles et constituait un gaz également impropre à la respiration et à la combustion. Le gaz (azote) n'occupait plus environ que les cinq sixièmes du volume de l'air primitif; l'air dans lequel le mercure avait été calciné avait donc perdu à peu près un sixième de son volume.

D'autre part, Lavoisier recueillit et pesa les grains rouges obtenus par la calcination du mercure; il les chauffa dans une très-petite cornue et recueillit un fluide élastique, rallumant les corps en ignition, éminemment propre à la combustion, dont le volume était environ le sixième de l'air primitivement contenu dans l'appareil où s'était opérée la calcination du mercure.

Cette expérience prouva que l'air est un mélange d'un gaz irrespirable, l'azote, et d'un gaz servant à la respiration, l'oxygène, dans les rapports de 5/6 environ du premier et de 1/6 du second. Ainsi fut mise hors de doute l'existence dans l'air de deux fluides aériformes différents. Mais l'expérience de Lavoisier ne permettait pas, ainsi qu'il le reconnaît lui-même, de déterminer rigoureusement les proportions d'oxygène et d'azote, et ne donnait qu'une approximation. Différents procédés permettent d'analyser l'air plus exactement, soit par la mesure des volumes, soit au moyen des pesées.

122. *Méthodes volumétriques.* — 1^o *Par le phosphore à froid.* — Dans une éprouvette graduée, renversée sur l'eau (fig. 26), on introduit un volume déterminé d'air, puis un bâton de phosphore; au bout de

quelques heures, le phosphore s'est oxydé lentement, en absorbant tout l'oxygène de l'air; il ne reste plus que de l'azote, dont on note le volume. Du volume d'air primitif, retranchons le volume de l'azote, nous obtenons le volume d'oxygène.

2° *Par le phosphore à chaud.* — On détermine

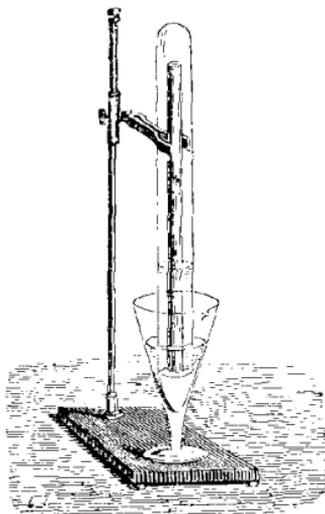


Fig. 26. — Analyse de l'air par le phosphore à froid.

immédiatement l'absorption de l'oxygène par le phosphore en chauffant des fragments de celui-ci dans une petite cloche courbe, où l'on a introduit sur le mercure un volume d'air connu, et en mesurant après la combustion le volume d'azote existant.

3° *Par l'acide pyrogallique.* — L'acide pyrogallique est une substance blanche, cristallisée, obtenue dans les arts par la distillation sèche de l'extrait de noix de galle, et dont les solutions ont la propriété d'absorber l'oxygène de l'air en présence de la potasse. On introduit dans un tube gradué, renversé sur le mercure, un

volume déterminé d'air, puis à l'aide d'une pipette on y fait arriver successivement une solution d'acide pyrogallique et de la potasse; au bout de quelques instants, tout l'oxygène de l'air est absorbé.

On se sert aussi pour cette démonstration d'un petit appareil représenté par la figure 27. Il se compose

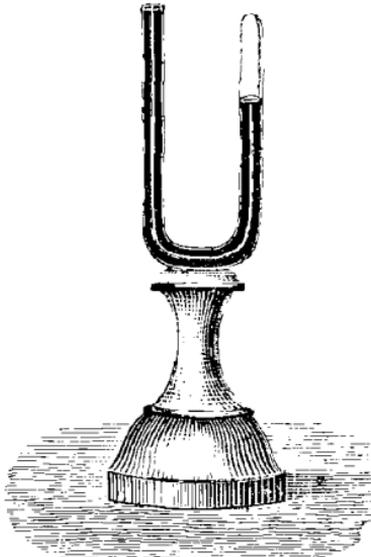


Fig. 27. — Analyse de l'air par l'acide pyrogallique.

d'un tube en U, fermé à une extrémité; on y verse une solution d'acide pyrogallique, de manière à garder un certain volume d'air dans la branche fermée; on achève de remplir le tube ouvert avec de la potasse, on bouche l'extrémité ouverte avec le pouce, et l'on retourne l'appareil de manière à mettre l'air en contact avec la solution alcaline d'acide pyrogallique. Après avoir suffisamment agité, on réunit l'air dans le tube fermé, on débouche la portion ouverte, et l'on établit l'équilibre en enlevant l'excès du liquide au moyen

9.

d'une pipette. On constate alors que le volume de l'air a diminué par suite de l'absorption de l'oxygène.

4° *Par l'eudiomètre.* — Une méthode volumétrique plus exacte est celle de l'eudiomètre.

Dans un tube bien gradué, divisé en millimètres et d'une capacité totale de 160 centimètres cubes environ, plein de mercure et renversé sur la cuve à mercure, on introduit 100 volumes d'air et 100 volumes d'hydrogène. A la partie supérieure du tube sont soudés deux fils de platine qui sont mis en communication avec une bobine. Par l'action de l'étincelle électrique, l'hydrogène se combine avec l'oxygène de l'air pour former de l'eau, le volume diminue et le mercure remonte dans le tube. Il reste de l'azote et l'excès d'hydrogène employé; on constate que les 200 volumes primitifs sont réduits à 137,21 volumes. Il a donc disparu 62,79 volumes qui ont fourni de l'eau, et, comme l'eau est constituée par deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène, les 62,79 volumes de gaz disparus renfermaient 41,86 volumes d'hydrogène et 20,93 volumes d'oxygène, qui existaient dans les 100 volumes d'air.

123. *Méthode des pesées.* — MM. Dumas et Boussingault ont analysé l'air par la méthode des pesées au moyen de l'appareil ci-contre (fig. 28).

On remplit de cuivre très-divisé un tube de verre B peu fusible, muni à chacune de ses extrémités d'un robinet de cuivre, et l'on pèse ce tube après y avoir fait le vide. A l'une des extrémités de ce tube se trouve un ballon de verre A, d'une capacité de 16 à 20 litres, dont on détermine le poids après y avoir fait le vide. A l'autre extrémité du tube B s'adapte une série de tubes en U et de tubes à boules de Liebig, C, D, E, F, G, H, I, J, les uns renfermant de la pierre ponce imbi-

bée d'acide sulfurique, et destinés à retenir la vapeur d'eau, les autres contenant de la potasse pour fixer le gaz carbonique. L'appareil étant disposé comme le montre la figure. le vide étant fait dans le ballon A et dans le tube B, on chauffe au rouge le cuivre du tube B, puis on ouvre les robinets du tube et du ballon, de manière à déterminer un courant lent d'air qui vient remplir les espaces vides. L'air passe à travers les tubes, où il se débarrasse des matières étrangères, de l'eau, de l'acide carbonique, puis, arrivant sur le cuivre chauffé au rouge du tube B, lui abandonne son oxygène, de telle sorte que dans le tube et le ballon il ne reste que de l'azote pur. On pèse le ballon et le tube pleins d'azote; l'augmentation de poids du tube indique tout à la fois le poids de l'oxygène fixé sur le cuivre, plus le poids de l'azote qui y est contenu. En faisant le vide dans le tube,

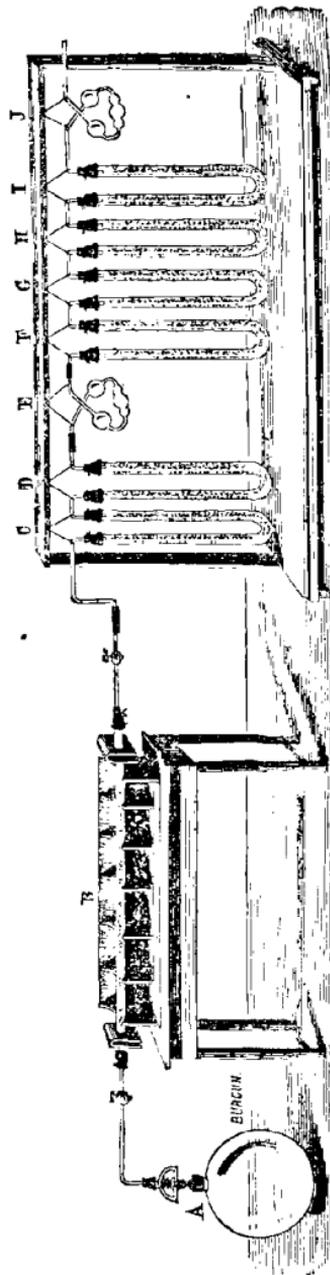


Fig. 28. — Appareil de MM. Dumas et Boussingault, pour l'analyse de l'air.

la différence de poids donne la quantité d'azote qu'il renfermait, on ajoute cette quantité à celle qu'on a obtenue par l'augmentation de poids du ballon. On a donc ainsi l'azote total. La différence de la dernière pesée (du tube vide d'azote, mais dont le cuivre est oxydé) sur la première pesée (tube vide d'air renfermant de la tournure de cuivre) fait connaître la quantité d'oxygène fixée par le cuivre.

On arrive ainsi aux résultats suivants :

	En poids.	En volumes.
Oxygène.	23	20,93
Azote....	77	79,07

124. L'air atmosphérique est incolore, inodore, sans saveur appréciable; sa densité est ordinairement prise pour unité à laquelle on rapporte la densité des gaz. Comparée à celle de l'hydrogène prise pour unité, elle est de 14,44; comparée à celle de l'eau, elle est 770 fois moindre. Un litre d'air sous une pression de 760 millimètres et à la température de 0° pèse 1^{er},293. Pour obtenir le poids d'un litre d'un gaz quelconque, on multiplie sa densité par 1^{er},293.

Les propriétés de l'air atmosphérique, comme agent d'oxydation, sont dues à l'oxygène; c'est par lui qu'il entretient la combustion et la respiration (voy. p. 19).

La composition de l'air pris dans différentes localités, à différentes époques, à diverses hauteurs, est sensiblement la même; aussi a-t-on pu croire que l'air est une combinaison définie d'oxygène et d'azote. Il est néanmoins facile de prouver que ces deux gaz sont seulement à l'état de mélange.

En effet, un mélange d'azote et d'oxygène, fait dans les proportions où se trouvent ces deux gaz dans l'air, a les mêmes propriétés que celui-ci; de plus, en opérant ce mélange, on n'observe rien de ce qui carac-

térise une combinaison chimique, ni contraction, ni dégagement de chaleur, ni rapports simples dans les proportions des gaz constituants. La densité de l'air est la moyenne des densités d'un mélange de $\frac{4}{5}$ d'azote et de $\frac{1}{5}$ d'oxygène; en outre, il se dissout dans l'eau, non comme une combinaison ayant son coefficient de solubilité propre, mais comme un mélange de deux gaz, ayant chacun son coefficient de solubilité. Ainsi l'oxygène est plus soluble dans l'eau que l'azote, et l'air dissous dans l'eau est plus riche en oxygène que l'air atmosphérique; il renferme 64,27 seulement d'azote, 33,76 d'oxygène et 1,77 d'acide carbonique (en volumes).

Enfin l'acide pyrogallique et les autres réactifs s'emparent de l'oxygène mélangé à l'hydrogène ou à l'acide carbonique, comme de l'oxygène de l'air.

Si la composition de l'air ne varie pas malgré les altérations que lui font subir chaque jour les phénomènes de la respiration et de la combustion, cela tient à ce que ces causes agissent peu sur la masse considérable de l'atmosphère, dans laquelle les courants, les vents, ramènent sans cesse l'équilibre de composition. Quand bien même la respiration des végétaux ne viendrait pas, comme nous le verrons tout à l'heure, purifier l'atmosphère en s'emparant de son acide carbonique et en restituant de l'oxygène, l'air, au bout de cent ans, n'aurait perdu que $\frac{1}{7200}$ d'oxygène, quantité que ne pourraient apprécier nos moyens d'analyse.

125. *Acide carbonique de l'air.* — L'acide carbonique de l'air lui est fourni : par les volcans en activité qui en dégagent des masses énormes; par la combustion des matières employées à l'éclairage et au chauffage (on extrait annuellement du sol une quantité de houille dont la combustion fournit plus de 80 milliards de

mètres cubes d'acide carbonique); par la décomposition spontanée des substances organiques, et enfin par la respiration des hommes et des animaux, qui est une source abondante de gaz carbonique. Un homme adulte ômet en vingt-quatre heures 445 litres d'acide carbonique (Andral et Gavarret). M. Boussingault a calculé approximativement qu'il se produit dans vingt-quatre heures, à Paris, 2974644 mètres cubes de gaz carbonique, fournis par la respiration de l'homme, des animaux domestiques et par la combustion de la houille, du gaz, etc.

On constate la présence du gaz carbonique dans l'air en abandonnant pendant une journée une capsule remplie d'eau de chaux. La surface du liquide se recouvre d'une pellicule cristalline de carbonate de chaux, d'où l'on peut retirer l'acide carbonique.

Pour doser l'acide carbonique de l'air, on se sert d'un appareil dû à M. Boussingault, appareil qui permet en même temps de doser la vapeur d'eau.

Il se compose (fig. 29) d'un aspirateur H, rempli d'eau, dont la capacité est déterminée et dans lequel est plongé un thermomètre e pour indiquer la température. Cet aspirateur est en communication avec une série de tubes, dont les uns A, A', remplis de ponce imbibée d'acide sulfurique, sont destinés à retenir la vapeur d'eau et dont les autres B, B', C, contenant de la potasse caustique, doivent fixer l'acide carbonique. On pèse avant l'expérience ces deux séries de tubes, on fait fonctionner l'aspirateur, et, quand celui-ci est presque vide, on pèse de nouveau les deux séries de tubes. Les uns indiquent la quantité d'eau fournie par l'air, les autres doivent leur augmentation de poids à l'acide carbonique; d'autre part, la capacité de l'aspirateur ayant été déterminée, on connaît le volume d'air

qui a passé dans les tubes et qui leur a abandonné son eau et son acide carbonique.

De nombreuses analyses de l'air ont montré que la quantité d'acide carbonique est peu considérable et varie de 4 à 6 dix-millièmes du volume de l'air.

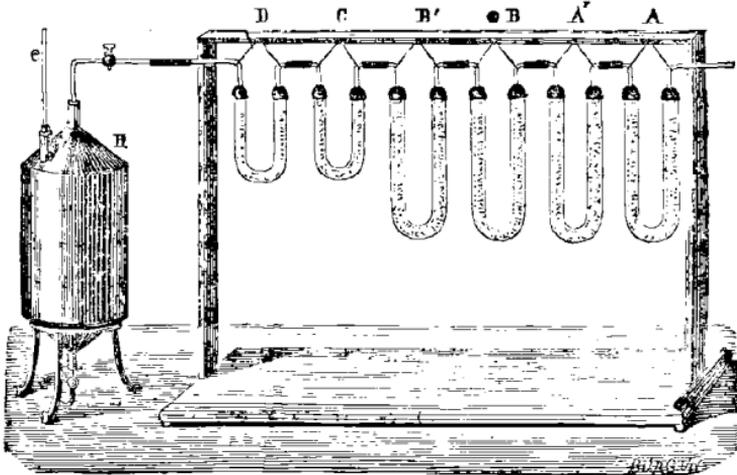


Fig. 29. — Dosage de l'acide carbonique contenu dans l'air.

126. Si l'acide carbonique produit par la respiration des animaux et l'oxydation des combustibles s'accumulait indéfiniment dans l'atmosphère, on pourrait prévoir presque à coup sûr l'époque à laquelle la vie cesserait sur notre globe, par manque d'oxygène. Mais cet acide carbonique est détruit à son tour, dédoublé en ses éléments, en carbone qui est fixé, et en oxygène qui est restitué à l'air; les végétaux sont les agents de cette décomposition. Sous l'influence des rayons solaires, les parties vertes des plantes absorbent l'acide carbonique, le respirent pour ainsi dire, s'assimilent le carbone et renvoient l'oxygène.

Cette admirable fonction des plantes a été démontrée par les travaux successifs de Priestley, Ingenhouz, Se-

nebier et Th. de Saussure. Les plantes réduisent l'acide carbonique seulement sous l'influence de la lumière solaire directe ou diffuse. Dans l'obscurité, pendant la nuit, les plantes respirent à la façon des animaux et expirent de l'acide carbonique. Cette quantité de gaz carbonique est très-faible auprès de celle que les végétaux décomposent; il suffit à une plante d'une exposition d'une demi-heure au soleil pour réduire autant d'acide carbonique qu'elle en a émis pendant toute la nuit.

127. *Vapeur d'eau.* — La vapeur d'eau contenue dans l'air est indispensable à l'acte de la respiration; quand nous respirons un air trop sec, il se charge dans les voies respiratoires d'une plus grande quantité d'eau et détermine une sensation pénible à l'organisme. C'est pour remédier à cet inconvénient que, dans les appartements fortement chauffés à l'aide de poêles, on place sur ceux-ci une petite soucoupe pleine d'eau, pour que l'évaporation de cette eau fournisse à l'air l'humidité nécessaire.

La quantité d'eau contenue dans l'air est variable et augmente avec la température. L'air est saturé d'humidité à une température donnée, lorsqu'il ne peut plus en dissoudre à cette température. Si celle-ci vient à baisser au-dessous du point de saturation, une portion de la vapeur se condense et se dépose en fines gouttelettes; c'est ainsi qu'un vase rempli de glace se recouvre rapidement à l'extérieur d'une couche d'eau provenant de l'air ambiant qui se trouve refroidi; de même c'est à l'abaissement de la température de l'air au-dessous de son point de saturation qu'est due la formation des brouillards.

L'air renferme plus d'eau en été qu'en hiver, puisque sa température est plus élevée; néanmoins, l'air nous

paraît plus humide l'hiver, parce qu'étant à une basse température il est plus voisin de son point de saturation.

Il est facile de constater la présence de l'eau dans l'atmosphère; l'acide sulfurique, si hygroscopique, absorbe à l'air, en quelques jours, une quantité d'eau telle qu'il double de poids; divers sels, comme l'azotate et le chlorure de calcium, tombent en déliquescence à l'air, en s'emparant de son humidité.

Pour doser la vapeur d'eau, on se sert de l'appareil que nous avons décrit plus haut et à l'aide duquel on dose en même temps l'acide carbonique.

Il est bien évident que la vapeur d'eau existe en quantité très-variable; suivant Dalton, elle formerait en moyenne environ les $\frac{242}{10000}$ du volume de l'air.

128. *Principes divers contenus dans l'air.* — Quand un rayon de soleil pénètre dans un appartement obscur par une ouverture étroite, on y voit s'agiter en tous sens de fines poussières brillantes. Ces corpuscules solides sont formés par les débris des objets dont nous sommes environnés, fragments de bois, de tissus, particules minérales, ou par des germes de moisissures et d'infusoires.

Outre ces substances solides, il existe dans l'air des principes volatils, organiques, mal connus, mal définis, désignés sous le nom de miasmes, d'émanations, et qui se rencontrent dans les pays marécageux. Leur présence a été démontrée par Moscati. Il abandonnait à quelques pieds du sol, dans les marais de la Toscane, des ballons pleins de glace, à la surface desquels venait se condenser la vapeur d'eau atmosphérique; cette eau s'écoulait ensuite dans des vases, où elle était recueillie, et l'on constatait que, limpide d'abord, elle ne tardait pas à se remplir d'une matière floconneuse, qui bientôt entrait en putréfaction.

Ces principes volatils qui sont dissous et retenus par l'eau, dans l'expérience précédente, ne peuvent être confondus avec les germes organisés, ainsi que le prouve une expérience de M. Boussingault. Il expose à l'air d'une contrée marécageuse deux verres de montre, l'un rempli d'eau chaude, l'autre froid et vide, jusqu'à ce que ce dernier soit couvert de rosée. En ajoutant à chacun quelques gouttes d'acide sulfurique et évaporant, le premier verre de montre ne laisse aucun résidu, tandis que le second renferme de petites quantités de matière charbonneuse, preuve de la présence d'une substance organique. Celle-ci provient donc de principes dissous dans l'atmosphère des marais et entraînés par l'eau condensée, et non des germes organisés, car ceux-ci se déposeraient également dans les deux verres de montre.

Quant aux germes organisés de l'atmosphère, leur existence a été prouvée par les belles expériences de M. Pasteur. Un tampon de coton, au travers duquel on filtre de l'air, se recouvre de corpuscules globuleux visibles au microscope, et dans de l'eau récemment bouillie, mise en contact avec cet air filtré, il ne se développe aucun organisme. Mais si l'on vient à ajouter à cette eau le tampon de coton chargé de ces corpuscules globuleux, qui paraissent être des spores, il apparaît bientôt des moisissures, des infusoires, tout un monde d'organismes inférieurs.

La présence des germes dans l'air est de la plus haute importance pour la discussion des phénomènes de la fermentation et des générations dites spontanées.

Les poussières minérales de l'atmosphère jouent également un rôle important dans la cristallisation des sels et leur sursaturation, ainsi que l'ont montré M. Ch. Violette et M. Gerncz (voyez *Sels*).

129. *Ozone*. — L'ozone ou oxygène modifié (voy. page 75) n'existe qu'en très-petite quantité dans l'air, en moyenne $1/450,000$ du poids de l'air. Il se produit, soit par l'électricité atmosphérique, soit par les oxydations qui se passent à la surface du globe. On en trouve plus au printemps que dans toute autre saison. On a cherché à attribuer une grande importance à la présence ou à l'absence de l'ozone dans la production des épidémies, mais nous ne savons rien de précis à ce sujet.

130. Enfin, on a signalé dans l'air la présence d'un peu d'ammoniaque, d'azotate et d'azotite d'ammoniaque, de gaz des marais produit par la putréfaction. Accidentellement, on y trouve de l'hydrogène sulfuré, et autour des grandes usines, toute espèce de corps, tels que gaz chlorhydrique, vapeurs nitreuses, essences, etc.

131. AIR CONFINÉ. — Quand l'air est soumis à des causes d'altération et qu'il se renouvelle imparfaitement, il constitue l'*air confiné*. Cette viciation de l'air peut être due à plusieurs causes, soit à la putréfaction des matières organiques, soit à la respiration animale, soit à l'oxydation des combustibles.

On l'observe surtout dans les endroits où un grand nombre d'individus sont réunis et où les appareils d'éclairage comburent une portion de l'air, comme dans les salles de spectacles, les amphithéâtres, les cafés, etc. Au bout de peu de temps, l'oxygène diminue, l'acide carbonique augmente, l'air devient difficilement respirable, et l'on ressent des phénomènes de chaleur, de pesanteur à la tête, d'étouffements pénibles. A l'amphithéâtre de la Sorbonne, M. F. Leblanc a observé que l'air qui, avant une leçon, renfermait 65 dix-millièmes d'acide carbonique, en renferme, une heure

après, 103 dix-millièmes, c'est-à-dire 1 pour 100, et, au lieu de 23 parties d'oxygène, il n'en contenait plus que 21,9 parties.

On comprend facilement cette rapide altération de l'air en se rappelant que l'air rendu par la respiration contient en moyenne 4,87 pour 100 d'oxygène en moins que l'air inspiré, et que, d'autre part, il renferme à peu près 4,26 en plus d'acide carbonique; il est donc complètement irrespirable. L'homme exhalant environ 20 litres d'acide carbonique par heure, altère dans le même laps de temps 8 à 10 mètres cubes d'air.

Les appareils d'éclairage et de chauffage contribuent puissamment à vicier l'air, car un seul bec de gaz brûlant 158 litres de gaz par heure consomme 234 litres d'air et produit 128 litres d'acide carbonique.

132. La production d'acide carbonique n'est pas la seule cause de viciation de l'air par le fait de la respiration. L'air expiré renferme une quantité de vapeur d'eau évaluée à 500 grammes environ pour les vingt-quatre heures; cette vapeur d'eau est chargée de matières organiques qui entrent facilement en putréfaction et contribuent, avec les substances fournies par la transpiration cutanée, à altérer l'air des espaces clos habités par l'homme. C'est à eux qu'il faut attribuer l'odeur infecte et repoussante de l'air enlevé par les cheminées d'appel destinées à la ventilation.

133. Une des premières règles de l'hygiène est donc de fournir à l'homme la quantité d'air respirable qui lui est indispensable, 6 à 10 mètres cubes par heure.

Dans nos appartements, le renouvellement de l'air s'opère par les fissures des portes, des fenêtres et surtout par les cheminées, qui sont de puissants moyens de ventilation. Il faut que ce renouvellement soit au moins de 6000 litres d'air par heure et par per-

sonne, quelle que soit la dimension de l'appartement.

Dans tous les espaces où sont réunis un grand nombre d'individus, salles d'école, amphithéâtres, dortoirs, salles de caserne, salles d'hôpital, on doit renouveler l'air au moyen d'appareils de ventilation. Comme il s'agit d'enlever non-seulement l'acide carbonique, mais encore les matières organiques fournies par la transpiration pulmonaire et cutanée, ou produites par la suppuration des plaies, les affections contagieuses, on injecte, dans les hôpitaux, jusqu'à 60 mètres cubes d'air par heure et par individu.

134. Pour se procurer l'air d'une localité, afin de le soumettre à l'analyse, il suffit d'y déboucher un flacon plein d'eau, qui en se vidant laisse entrer l'air, dont il est bientôt rempli.

CHAPITRE VIII

DÉRIVÉS DE L'AZOTE

Gaz ammoniac. — Composés oxygénés de l'azote. — Protoxyde d'azote. — Bioxyde d'azote. — Acides hypoazoteux et azoteux. — Peroxyde d'azote. — Acide azotique.

GAZ AMMONIAC

135. Le gaz ammoniac, combinaison d'azote et d'hydrogène, a été isolé pour la première fois par Priestley, qui le nomma *air alcalin*. Il se trouve en petite quantité dans l'air, l'eau de pluie, l'eau de neige. La distillation sèche de la houille, des matières organiques, la putréfaction de celles-ci, fournissent beaucoup de gaz ammoniac, libre ou combiné avec l'acide carbonique.

Il se forme aussi par combinaison directe de l'azote et de l'hydrogène qui s'unissent sous l'influence de la décharge électrique obscure. Enfin le gaz ammoniac se forme encore par réduction des combinaisons oxygénées de l'azote. Ainsi, quand on traite certains métaux, comme le fer et le zinc, par l'acide azotique étendu AzO^3H , l'hydrogène qui se dégage décompose une partie de l'acide azotique, s'unit à son oxygène pour former de l'eau et à son azote pour donner de l'ammoniaque :



Quand le fer se rouille au contact de l'air humide, on observe la production d'une petite quantité d'ammo-

niaque. On avait admis d'abord que l'hydrogène mis en liberté par l'action du fer sur l'eau se combinait directement avec l'azote atmosphérique, mais M. Cloez a montré que la production d'ammoniaque dans ces circonstances est due à la réduction de l'acide azotique de l'air.

136. On prépare le gaz ammoniac en décomposant par la chaux vive le chlorhydrate d'ammoniaque AzH^3, HCl ,

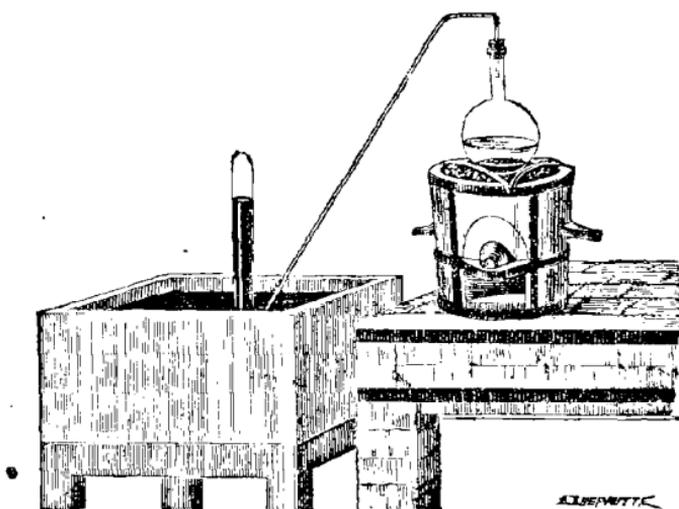


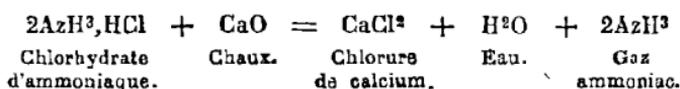
Fig. 30. — Préparation du gaz ammoniac.

combinaison d'acide chlorhydrique et de gaz ammoniac dont nous indiquerons la préparation en traitant des sels ammoniacaux.

On introduit dans un ballon un mélange de 1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque et de 2 parties de chaux vive en poudre; on recouvre le tout de chaux vive, et l'on chauffe doucement le ballon mis en communication avec une éprouvette renversée sur la cuve à mercure (fig. 28

. Le gaz ammoniac se dégage, traverse la couche de

chaux vive, où il se dessèche complètement, et se rend dans l'éprouvette, où il est recueilli :



137. On emploie dans les arts et dans les laboratoires la solution aqueuse de gaz ammoniac, sous le nom d'*ammoniaque*, *ammoniaque liquide*, *alcali volatil*. Cette solution se prépare industriellement par la distillation avec la chaux des urines putréfiées, ou des eaux ammoniacales provenant de la préparation du gaz d'éclairage; ces liquides renferment du carbonate d'ammoniaque qui est décomposé par la chaux, et le gaz ammoniac est reçu dans l'eau, où il se dissout. L'ammoniaque liquide du commerce ou alcali volatil est impure et présente souvent une couleur jaune; pour l'avoir exempte de toute matière étrangère, on doit la préparer à l'aide du chlorhydrate d'ammoniaque pur et de la chaux, ou bien en distillant l'ammoniaque du commerce et faisant arriver le gaz dans de l'eau distillée.

138. Le gaz ammoniac est incolore, d'une odeur excessivement pénétrante, qui provoque le larmoiement; sa densité est de 0,589, ce qui donne 17 pour son poids moléculaire.

Sa composition a été déterminée par Berthollet en 1785. Quand on soumet le gaz ammoniac à l'action d'une série d'étincelles électriques, il se dédouble en azote et en hydrogène, et le volume primitif est doublé. En déterminant la composition de ce mélange, au moyen de l'eudiomètre, on constate qu'il est formé de 3 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'azote, fournis par 2 volumes de gaz ammoniac. La molécule (2 vo-

lumes) de gaz ammoniac pesant 17 renferme donc 1 atome (1 volume) d'azote pesant 14, et 3 atomes (3 volumes) d'hydrogène ; on représente cette molécule par la formule AzH^3 .

139. Le gaz ammoniac refroidi à 40° au-dessous de zéro ou soumis à une pression de 20 atmosphères, se liquéfie. Faraday a liquéfié le gaz ammoniac en utilisant la propriété que possède le chlorure d'argent de fixer une grande quantité de gaz ammoniac à froid

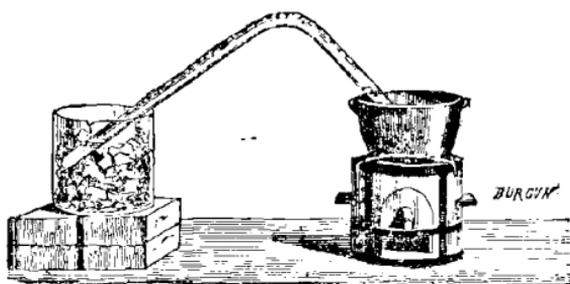


Fig. 34. — Liquéfaction du gaz ammoniac.

et de l'abandonner par une faible élévation de température.

Il prend un tube recourbé, fermé à une extrémité (fig. 34), introduit dans cette branche du chlorure d'argent ammoniacal, puis ferme l'autre extrémité à la lampe. Ceci fait, il place cette extrémité dans un mélange réfrigérant, tandis qu'il chauffe à 40° le chlorure d'argent ammoniacal.

Celui-ci abandonne le gaz ammoniac, qui se trouve ainsi soumis à une forte pression et se condense dans la partie du tube refroidie.

Lorsqu'on laisse revenir l'appareil à la température ordinaire, le gaz ammoniac tend à entrer en ébullition ; il est alors absorbé par le chlorure d'argent, qui passe de nouveau à l'état de chlorure ammoniacal. L'appareil

peut donc servir indéfiniment à la démonstration de la liquéfaction du gaz ammoniac.

Le gaz ammoniac liquéfié se solidifie à -80° en une masse cristalline ; à la pression ordinaire, il bout à -35° et reprend l'état gazeux en produisant un grand abaissement de température. C'est sur cette propriété qu'est fondé l'appareil de M. Carré pour l'obtention de la glace, appareil qui est la transformation industrielle du tube de Faraday.

140. L'appareil Carré se compose essentiellement d'une chaudière en communication, à l'aide d'un tube, avec un récipient présentant à sa partie supérieure une concavité, dans laquelle on place le vase contenant l'eau destinée à être congelée. On remplit la chaudière aux trois quarts d'une solution de gaz ammoniac, et l'on chauffe jusqu'à 130° . Comme la solution ammoniacale perd tout son gaz par la chaleur, ce gaz se sépare et se rend dans le récipient, où, ne trouvant pas un espace suffisant pour se répandre, il se trouve comprimé et se liquéfie. Ceci fait, on éteint le feu et l'on refroidit rapidement la chaudière. L'eau que renferme la chaudière, étant revenue à la température ordinaire, redissout rapidement une portion du gaz ammoniac ; la pression diminue, et la partie liquéfiée qui se trouve dans le récipient entre en ébullition, se réduit en gaz qui va se dissoudre dans l'eau, et absorbe dans ce changement d'état une telle quantité de chaleur que l'eau placée sur le récipient se congèle. Finalement, tout le gaz ammoniac se redissout dans l'eau, et l'appareil est propre à une nouvelle opération.

L'appareil Carré, qui permet d'obtenir à peu de frais un grand abaissement de température, rend chaque jour d'importants services à l'industrie.

141. Le gaz ammoniac est très-soluble dans l'eau,

car 1 volume d'eau à 0° dissout 1127 volumes de gaz ammoniac, et à 15° en dissout 783 volumes (Roscoe). En remplissant de gaz ammoniac un flacon dont le

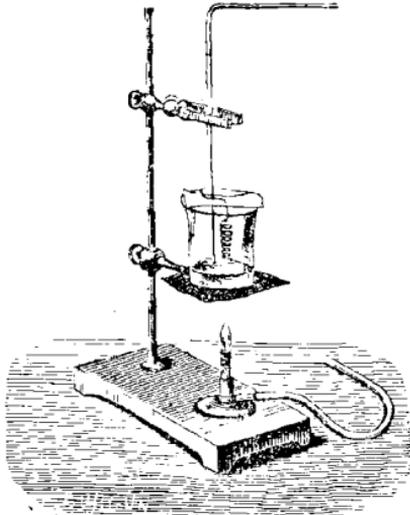


Fig. 32. — Combustion lente de l'ammoniac dans l'oxygène.

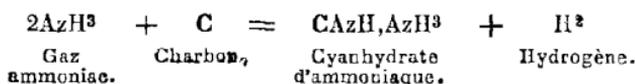
bouchon est traversé par un tube effilé aux deux bouts et fermé à la partie extérieure, plongeant ce tube dans une cuve pleine d'eau et brisant alors la pointe fermée, on voit l'eau s'élaner en jet dans le flacon. Ce phénomène est produit par la dissolution rapide du gaz et le vide qui en est la suite. Au bout de peu d'instants, le flacon est plein d'eau.

La solution de gaz ammoniac saturée à zéro a une densité de 0,87 ; elle perd tout son gaz quand on la chauffe à 100° ou qu'on l'expose dans le vide ; son odeur est piquante comme celle du gaz lui-même, et sa saveur est caustique. Elle bleuit le papier de tournesol rougi par les acides et verdit le sirop de violettes.

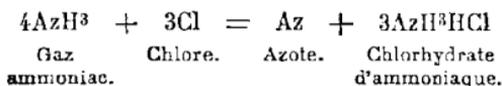
Le gaz ammoniac est difficilement combustible ; il ne continue à brûler que dans une atmosphère d'oxygène.

On réalise sa combustion lente en faisant arriver un courant d'oxygène à la surface d'une solution très-concentrée d'ammoniaque et déterminant le phénomène à l'aide d'une spirale de platine chauffée au rouge et disposée de manière à affleurer le liquide (fig. 32). La combustion se continue, et la spirale reste incandescente.

Dirigé dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, le gaz ammoniac se dédouble en hydrogène et en azote. Si le tube renferme du charbon porté à l'incandescence, l'azote se fixe sur le charbon, et l'on obtient du cyanhydrate d'ammoniaque, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène :



142. Le chlore décompose le gaz ammoniac en dégageant de l'azote et formant de l'acide chlorhydrique qui se combine avec un excès d'ammoniaque pour donner du chlorhydrate d'ammoniaque :



On fait arriver par un tube effilé un jet de gaz ammoniac dans un flacon plein de chlore sec ; la réaction est immédiate, et le flacon se remplit de vapeurs blanches de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le chlore agit de même sur l'ammoniaque liquide ; il suffit de remplir presque entièrement un long tube d'une solution aqueuse de chlore, d'ajouter ensuite de l'ammoniaque liquide, de boucher le tube et de le renverser, pour voir des bulles d'azote se réunir à sa partie supérieure.

Si l'on emploie un excès de chlore, toute l'ammoniaque est détruite, et le chlore, réagissant sur le chlorhydrate d'ammoniaque formé, donne un liquide oléagineux, qui est du *chlorure d'azote*. Ce corps détone, sous les plus faibles influences, avec une violence inouïe; l'explosion d'une seule goutte suffit pour briser les vases de verre et de porcelaine et en projeter avec force les débris. Dulong fut grièvement blessé en découvrant le chlorure d'azote.

143. L'iode introduit dans une solution aqueuse d'ammoniaque se convertit en une poudre noire qui, une fois sèche, détone par le moindre frottement, même par celui d'une barbe de plume. Cet iodure d'azote serait, suivant Bunsen, une combinaison d'iodure d'azote AzI^3 et de gaz ammoniac AzH^3 .

144. L'ammoniaque se combine directement avec les acides; les corps ainsi obtenus ont les propriétés générales des sels et présentent les plus grandes ressemblances avec les sels de potassium. Dans les sels ammoniacaux, comme AzH^3HCl , chlorhydrate d'ammoniaque, AzH^3AzO^3H , azotate d'ammoniaque, etc., on a admis un groupe AzH^4 , l'*ammonium*, se comportant comme le métal potassium dans les sels de potassium :

AzH^4Cl	KCl
Chlorure d'ammonium,	Chlorure de potassium.
AzO^3, AzH^4	AzO^3K
Azotate d'ammonium.	Azotate de potassium.

Nous emploierons dorénavant les formules des sels ammoniacaux, données par cette théorie, sur laquelle

nous reviendrons en détail en parlant des sels ammoniacaux.

145. *Action de l'ammoniaque sur l'organisme.* — L'ammoniaque est un poison irritant très-énergique ; elle agit vivement sur les muqueuses et provoque le larmolement. On doit attribuer à son action les ophthalmies dont sont affectés les ouvriers qui vident les fosses d'aisances.

Dans les cas d'intoxication par ingestion d'ammoniaque liquide, on observe des brûlures de la langue et du palais, de violentes douleurs d'estomac, des selles involontaires, la perte de la voix, l'excitation du système nerveux. A l'autopsie, on trouve une stéatose du foie et des reins.

Le traitement de cette intoxication consiste dans l'administration de boissons vinaigrées destinées à neutraliser l'ammoniaque encore contenue dans le tube digestif, puis dans l'emploi des antiphlogistiques.

Prise à petites doses à l'intérieur, l'ammoniaque provoque une légère accélération du pouls, de la diaphorèse, et agit comme stimulant du système nerveux ; c'est à ce titre qu'on la prescrit quelquefois pour combattre l'ivresse ; à l'extérieur, elle est usitée comme caustique, soit pour amener la rubéfaction de la peau ou même la vésication, soit pour cautériser les piqûres d'abeilles, de moustiques et les morsures de vipères. Étendue de beaucoup d'eau, elle calme les douleurs causées par les brûlures.

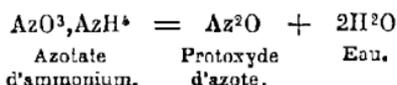
Dans les arts, l'ammoniaque sert à la préparation des matières colorantes, à l'obtention de la glace par le procédé Carré. Elle est d'un usage journalier comme réactif dans les laboratoires.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE

146. Les composés oxygénés sont au nombre de huit; ils comprennent :

Le protoxyde d'azote.....	Az ² O
Le bioxyde d'azote.....	AzO
L'anhydride azoteux.....	Az ² O ₂
Le peroxyde d'azote.....	Az ² O ⁴
L'anhydride azotique.....	Az ³ O ⁵
L'acide hypoazoteux.....	AzOH
L'acide azoteux (dans les azotites).	AzO ² H
L'acide azotique.....	AzO ³ H

147. **Protoxyde d'azote** Az²O. — Découvert par Priestley en 1766 et étudié surtout par Davy, il s'obtient par la décomposition sèche de l'azotate d'ammonium, doucement chauffé à une température qui ne doit pas dépasser 250°. L'azotate d'ammonium se dédouble en eau et protoxyde d'azote :



On recueille le gaz sur l'eau salée qui ne le dissout pas, ou sur le mercure.

Le protoxyde d'azote est un gaz incolore, inodore, d'une saveur douceâtre, d'une densité de 1,527, ce qui donne 44 pour le poids de sa molécule. En le chauffant avec du sulfure de baryum, qui s'empare de tout l'oxygène et laisse l'azote, on constate que le volume ne change pas; par conséquent, une molécule (2 volumes) de protoxyde d'azote renferme 2 volumes d'azote ou 2 atomes d'azote, c'est-à-dire 28 d'azote, et un d'oxygène, 16, dont la somme représente le poids 44 de

la molécule donné par la densité. La formule Az^2O indique donc le poids moléculaire et la composition du protoxyde d'azote.

Peu soluble dans l'eau, dont 1 volume dissout 1 volume 30 à 0°, il est beaucoup plus soluble dans l'alcool, dont 1 volume en dissout, à 0°, 4 volumes 18. Sous une pression de 30 atmosphères, il se condense en un liquide incolore qui bout à -81° et qui, pendant son évaporation, produit un froid tel qu'une portion se solidifie. Le protoxyde d'azote solide est une masse blanche, ressemblant à la neige; mélangé de sulfure de carbone et évaporé dans le vide, il produit un froid de 140° au-dessous de zéro.

148. Le protoxyde d'azote a des propriétés qui le rapprochent de l'oxygène; il entretient la combustion et rallume un fragment de bois ne présentant plus qu'un point en ignition; les charbons ardents y brûlent avec flamme, ainsi que le phosphore et le soufre. Ses propriétés comburantes sont moindres cependant que celles de l'oxygène, et les corps, pour continuer à y brûler, doivent être déjà portés à une température élevée. On le distingue de l'oxygène au moyen du bioxyde d'azote; ce gaz, dont nous allons parler, se convertit en vapeur rouge aussitôt qu'il a le contact de l'oxygène libre, tandis que le protoxyde d'azote est sans action sur lui; de là le moyen de reconnaître si un gaz qui rallume les corps en ignition est de l'oxygène ou du protoxyde d'azote.

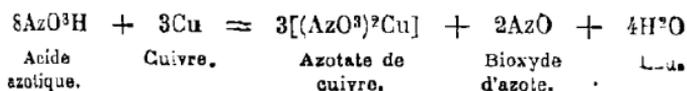
149. *Action sur l'économie.* — Inspiré pendant quelques instants, le protoxyde d'azote amène des phénomènes d'ivresse, souvent accompagnés d'une crise spasmodique, qui l'ont fait appeler *gaz hilarant*, et sont suivis d'anesthésie. Aussi est-il usité comme anesthésique pour l'extraction des dents. Les recherches de MM. Jo-

lyet et Blanche ont montré que le protoxyde d'azote, mélangé d'air, n'a aucune action sur l'organisme ; des animaux peuvent respirer une atmosphère artificielle formée de 80 volumes de protoxyde d'azote et de 20 volumes d'oxygène, sans ressentir le moindre symptôme d'intoxication.

Ils ont attribué l'anesthésie qui suit ordinairement les inspirations de protoxyde d'azote pur, à la privation d'air respirable qui amène des symptômes d'asphyxie. Mais de nouvelles expériences de M. Paul Bert viennent de prouver que le protoxyde d'azote a une action anesthésique qui lui est propre. Quand on le respire à l'état pur, il est vrai que l'anesthésie se complique de phénomènes d'asphyxie, mais si on le mélange de son volume d'air, et qu'on le fasse respirer sous une pression de deux atmosphères, il agit promptement et sûrement.

150. Bioxyde d'azote AzO. — On obtient du bioxyde d'azote en traitant à froid des copeaux de cuivre par de l'acide azotique étendu ; on prend un flacon à deux tubulures, et l'on recueille le gaz sur l'eau quand l'atmosphère du flacon est tout à fait incolore.

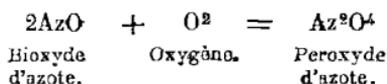
Il se forme en même temps de l'azotate de cuivre et de l'eau :



Le bioxyde d'azote est un gaz incolore, très-peu soluble dans l'eau, et d'une densité de 1,089. L'analyse eudiométrique de ce gaz et sa densité lui assignent la formule AzO.

Sa propriété caractéristique est de se combiner direc-

tement avec l'oxygène, et de se convertir en vapeur rouge de peroxyde d'azote (acide hypoazotique) Az^2O^4 :

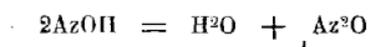


Cette réaction, qui permet de reconnaître immédiatement le bioxyde d'azote, joue un rôle important dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Le bioxyde d'azote a des propriétés comburantes moindres que celles du protoxyde d'azote et ne rallume pas les corps en ignition; néanmoins un charbon incandescent continue à y brûler. Il est absorbé en grande quantité par la solution des sels ferreux.

151. Acide hypoazoteux $AzOH$. — Lorsqu'on traite une solution d'azotite de sodium AzO^2Na par l'amalgame de sodium et qu'on ajoute de l'azotate d'argent à la liqueur, après l'avoir neutralisée par l'acide acétique, on obtient un précipité jaune d'hypoazotite d'argent $AzOAg$ (Ed. Divers).

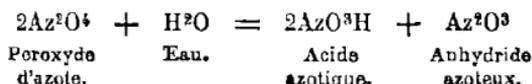
On peut obtenir l'acide hypoazoteux en solution en décomposant le sel d'argent par l'acide chlorhydrique. L'acide hypoazoteux est peu stable, et se détruit peu à peu en donnant de l'eau et du protoxyde d'azote.



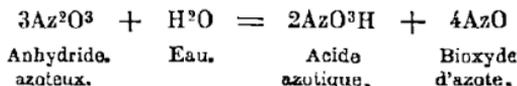
152. Acide et anhydride azoteux. — L'azotate de potassium AzO^3K chauffé au rouge dégage de l'oxygène et laisse un sel qui est l'azotite AzO^2K . On n'arrive pas à retirer l'acide azoteux AzO^2H des azotites, car cet acide azoteux est très-peu stable et est décomposé quand on traite les azotites par un acide.

On obtient l'anhydride azoteux en décomposant par

l'eau à 0° du peroxyde d'azote ou vapeur nitreuse; il se forme en même temps de l'acide azotique :



L'anhydride azoteux est un liquide bleu, peu stable, que l'eau décompose à la température ordinaire en acide azotique et bioxyde d'azote :

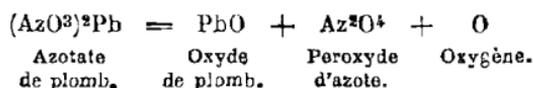


Traité par les alcalis concentrés, il donne des azotites.

153. **Peroxyde d'azote** (*vapeur nitreuse, vapeurs rouges, acide hypoazotique, hypoazotide*). — Le peroxyde d'azote Az^2O^4 constitue les vapeurs rouges qui se produisent par la combinaison de l'oxygène et du bioxyde d'azote. On peut l'obtenir à l'état solide en faisant passer 2 volumes de bioxyde d'azote et 1 volume d'oxygène, l'un et l'autre bien desséchés, dans un tube rempli de fragments de porcelaine pour faciliter le mélange, et recevant le produit dans un ballon fortement refroidi.

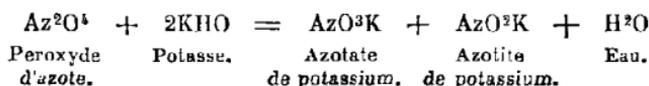
Il est alors en prismes qui fondent à 9° au-dessous de zéro, en un liquide incolore, devenant jaune verdâtre à 0°, se fonçant de plus en plus à mesure que la température augmente, et se réduisant à 22° en une vapeur d'un brun rouge.

Le peroxyde d'azote se produit également par la calcination de l'azotate de plomb, qui se détruit en donnant de l'oxygène, de l'oxyde de plomb et du peroxyde d'azote :

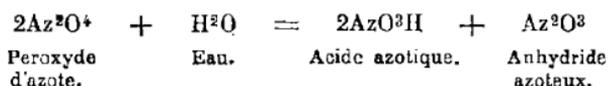


154. La densité du peroxyde d'azote varie avec la température; à 150°, elle conduit à la formule AzO^3 , tandis qu'à 20° elle mène à la formule Az^2O^4 (Wanklyn et Playfair). Nous adoptons cette dernière formule, qui rend mieux compte des réactions du peroxyde d'azote.

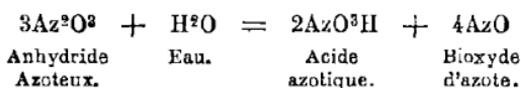
On doit en effet le considérer comme un anhydride mixte d'acide azoteux et d'acide azotique, car il fournit un azotate et un azotite par l'action des alcalis :



Traité par l'eau à 0°, le peroxyde d'azote donne, comme nous l'avons dit plus haut, de l'acide azotique et de l'anhydride azoteux :

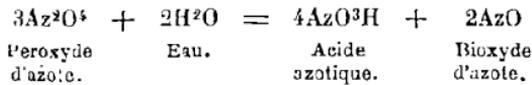


et comme l'anhydride azoteux, peu stable, est détruit lui-même par un excès d'eau en acide azotique et bioxyde d'azote :



s'ensuit que la décomposition finale du peroxyde d'azote par une quantité suffisante d'eau fournit de l'acide azotique et du bioxyde d'azote; c'est une des

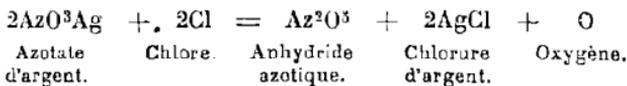
réactions que l'on utilise dans la préparation de l'acide sulfurique :



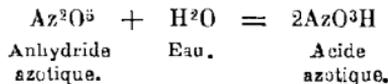
Le peroxyde d'azote se dissout dans l'acide azotique ordinaire en le colorant en bleu, en vert, puis en jaune brun.

Il agit énergiquement sur les tissus animaux et les détruit rapidement. L'inspiration des vapeurs nitreuses produit une vive inflammation des voies aériennes et du parenchyme pulmonaire, souvent suivie d'une mort rapide. On connaît plusieurs cas de mort arrivée peu d'heures après l'inspiration des vapeurs nitreuses.

155. **Anhydride azotique** Az^2O^5 . — Il a été découvert par M. Deville qui l'obtint en traitant l'azotate d'argent par le chlore sec :



L'anhydride azotique est un corps cristallisé, peu stable, que l'eau convertit en acide azotique :



156. **Acide azotique**. — L'acide azotique AzO^3H a été mentionné pour la première fois au IX^e siècle par l'alchimiste arabe Geber, qui lui donna le nom d'*eau-forte*. Mais c'est en 1784 seulement que Cavendish le considéra comme un composé oxygéné de l'azote, et en 1816 que Gay-Lussac détermina sa composition.

L'acide azotique ne se rencontre dans la nature à l'état libre qu'en petite quantité. Il s'y trouve surtout à l'état d'azotate. Les azotates se produisent dans une foule de circonstances ; cette production constitue le phénomène de la *nitrification*, dont nous parlerons en traitant de l'azotate de potassium.

Cavendish a réalisé le premier la synthèse de l'acide azotique en faisant passer une série d'étincelles électriques dans un mélange de 7 volumes d'oxygène et de 3 volumes d'azote, en présence d'eau de chaux ; au bout de quelque temps, les gaz ont disparu et la liqueur renferme de l'azotate de calcium.

La présence d'une base n'est pas nécessaire ; M. Becquerel et M. Frémy ont obtenu de l'acide azotique par l'action d'une série d'étincelles électriques sur un mélange d'azote et d'oxygène humides. La chaleur seule peut amener le même phénomène ; suivant Davy, l'azote et l'oxygène se combinent en présence d'une spirale de platine maintenue au rouge au moyen de la pile ; il se forme aussi une petite quantité d'acide azotique dans l'électrolyse de l'eau aérée.

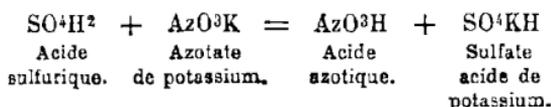
Cette production d'acide azotique sous l'influence des courants électriques explique la présence de l'acide azotique dans l'air et dans l'eau de pluie.

L'union directe de l'oxygène et de l'azote a encore lieu pendant les combustions lentes ou vives, et par l'oxydation de l'ammoniaque. C'est cette oxydation de l'ammoniaque qui est la principale cause de la nitrification ou production des azotates. (Voyez *Azotate de potassium*.)

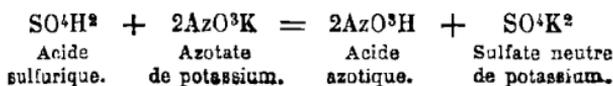
157. On prépare l'acide azotique dans les laboratoires en décomposant l'azotate de potassium par l'acide sulfurique : l'opération se fait dans une cornue de verre dont le col est introduit dans un ballon ; on doit

éviter l'emploi des bouchons de liège et de caoutchouc, qui seraient attaqués par l'acide azotique.

On fait réagir parties égales d'acide sulfurique et d'azotate, ce qui correspond aux proportions données par l'équation suivante :



Il semble que l'on pourrait employer une proportion moitié moindre d'acide sulfurique, de manière à obtenir du sulfate neutre de potassium, d'après l'équation :



Mais, pour que la réaction soit complète dans ce sens, on est obligé de chauffer à une température plus élevée, à laquelle une portion de l'acide azotique se décompose en donnant du peroxyde d'azote, de l'oxygène et de l'eau.

Dans l'industrie, on remplace l'azotate de potassium par l'azotate de sodium. L'opération (fig. 33) se fait dans de grands cylindres en fonte, mastiqués et couchés dans des fourneaux, munis à une extrémité d'une porte par où l'on charge l'azotate de sodium et d'une ouverture destinée à introduire l'acide sulfurique, et dont l'autre extrémité est en communication avec une série de bonbonnes de grès qui servent de récipients.

L'acide azotique se rend dans les récipients, tandis qu'il reste dans les cylindres du sulfate acide de sodium.

L'acide du commerce, provenant d'un acide sulfurique impur et d'un azotate mélangé de matières étran-

gères, renferme un peu d'acide chlorhydrique et de vapeur nitreuse. On le purifie en le distillant sur un peu d'azotate de plomb, qui retient l'acide chlorhydrique, et rejetant les premières portions du produit distillé, dans lesquelles se trouvent les vapeurs nitreuses. On se procure ainsi l'acide azotique pur des laboratoires, qui renferme un peu d'eau; on le prive de cette dernière en le distillant avec son volume d'acide sulfurique, puis on dirige dans le liquide dis-

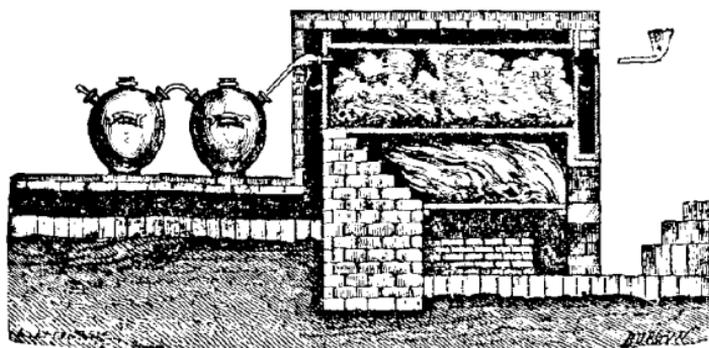


Fig. 33. — Fabrication de l'acide azotique.

tillé un courant de gaz carbonique, qui entraîne toute trace de vapeur nitreuse.

158. L'acide azotique pur, sans mélange d'eau, renferme AzO^3H . Il est liquide, incolore, répandant à l'air d'abondantes fumées blanches, se décomposant lentement à la lumière en donnant de l'eau, de l'oxygène et de la vapeur nitreuse, qui, se dissolvant dans l'acide, le colore en jaune.

Pendant la distillation de l'acide azotique pur, il s'en décompose toujours de petites quantités.

Il bout à 86° , et sa densité est de 1,52 à 20° ; il marque alors $48^\circ,5$ à l'aréomètre de Baumé et constitue l'acide azotique fumant.

L'acide azotique fumant du commerce, d'une densité de 1,52, est ce même acide concentré, mais chargé de peroxyde d'azote et préparé directement par la distillation de l'acide sulfurique avec un excès d'azotate de sodium ; une décomposition partielle de l'acide a lieu, comme nous le disions plus haut, et amène la formation de peroxyde d'azote. L'acide fumant est un réactif très-énergique et sert à l'obtention de la poudre-coton et de la nitroglycérine.

L'acide azotique AzO^3H se dissout dans l'eau, en donnant un hydrate qui renferme, pour 100, 30 parties d'eau, bout à 123° et possède une densité de 1,42 (43° de l'aréomètre de Baumé).

Comme il représente de l'anhydride azotique plus 4 molécules d'eau $Az^2O^5 + 4H^2O$, on l'appelle souvent *acide azotique quadrihydraté*.

L'acide azotique ordinaire du commerce est plus aqueux ; sa densité est seulement de 1,33 à 1,38 (36° Baumé). Quand on le soumet à la distillation, il passe d'abord de l'eau, puis, à la température de 123° , l'acide qui passe est l'hydrate à 30 0/0 d'eau. Si l'on distille, au contraire, un acide renfermant moins de 30 pour 100 d'eau, il passe d'abord un acide plus concentré, puis à 123° , c'est l'hydrate à 30 pour 100 d'eau qui se rend dans le récipient.

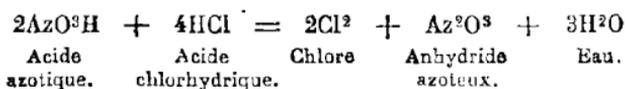
159. L'acide azotique est un agent puissant d'oxydation. Il transforme l'iode, le soufre, le phosphore, l'arsenic, l'étain, l'antimoine, en acides iodique, sulfurique, phosphorique, arsénique, stannique, antimonique. Un charbon incandescent, plongé dans l'acide azotique concentré, continue d'y brûler, en s'oxydant aux dépens de l'oxygène de l'acide.

L'acide azotique concentré n'attaque pas l'étain ; mais la réaction a lieu immédiatement, si on l'étend d'eau.

Inversement, le cuivre, le mercure, l'argent se dissolvent rapidement dans l'acide azotique concentré, mais non dans l'acide présentant une densité inférieure à 1,42, à moins qu'il ne renferme du peroxyde d'azote. Avec le fer, on observe un phénomène singulier : le fer se dissout facilement dans l'acide très-étendu, mais il n'est pas attaqué par l'acide fumant; de plus, si, après avoir plongé du fer dans l'acide fumant, on le place dans l'acide ordinaire, il ne se dissout pas, il est devenu passif. Pour déterminer alors l'attaque du fer passif par l'acide étendu, il suffit de toucher le métal avec un fil de cuivre, de platine ou d'argent; instantanément, il décompose l'acide azotique en donnant de l'azotate de fer avec dégagement de vapeurs nitreuses.

L'acide azotique exerce une action énergique sur les matières organiques et décolore l'indigo; il forme des taches jaunes sur les tissus animaux ou végétaux, qu'il détruit promptement.

160. *Eau régale*. — Le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique dégage du chlore, suivant l'équation :



Mais cette décomposition est limitée et ne se produit qu'en présence des métaux capables d'absorber le chlore; alors la réaction est vive. Le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique est le seul qui dissout l'or, le *roi des métaux*, en le transformant en chlorure; de là son nom d'*eau régale*.

161. *Usages de l'acide azotique*. — Il se consomme annuellement en France 3 millions de kilogrammes d'acide azotique, employé sous le nom d'*eau-forte* à

décaper le laiton, le bronze, à graver l'acier et le cuivre, à préparer l'acide picrique, les picrates, l'azotate d'argent, le fulminate de mercure, l'acide oxalique, l'acide sulfurique, etc.

162. *Action sur l'organisme.* — L'acide azotique étendu détermine sur la peau et les muqueuses des taches jaunes, suivies de la mortification des tissus. Concentré, il les désorganise immédiatement.

Ingéré dans le tube digestif, il amène, comme tous les poisons corrosifs, de violentes douleurs à l'épigastre, des vomissements acides mêlés de sang, des évacuations alvines quelquefois remplacées par la constipation, de la dyspnée. La voix est éteinte, le pouls petit, fréquent, irrégulier, et la mort arrive le plus souvent dans les vingt-quatre heures. À l'autopsie, on trouve l'épithélium recouvert d'une croûte orangée et parsemée de taches noirâtres : l'estomac renferme un liquide jaune, visqueux.

163. RECHERCHE DE L'ACIDE AZOTIQUE. — Pour retirer l'acide azotique des organes, on divise ceux-ci en morceaux, on les recouvre d'eau, et l'on sature par un léger excès de marbre blanc (carbonate de calcium). On dessèche le mélange à la température du bain-marie, et on l'épuise par 3 fois son poids d'alcool bouillant, d'une densité de 90°. Cette solution, qui renferme l'azotate de calcium, est évaporée à siccité après filtration, et le résidu repris par l'eau distillée. On filtre de nouveau, et l'on possède ainsi, en solution aqueuse, à l'état d'azotate de calcium, tout l'acide azotique des matières suspectes.

On évapore de nouveau au bain-marie, et sur le résidu déliquescant, on fait les essais suivants destinés à démontrer la présence d'un azotate.

Une certaine quantité de ce résidu est introduite

dans un petit tube, mêlée avec de la limaille de cuivre et additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique. Ce dernier décompose l'azotate et met en liberté de l'acide azotique qui, au contact de la limaille de cuivre, donne du bioxyde d'azote se convertissant à l'air en vapeur de peroxyde d'azote reconnaissable à sa couleur et à son odeur. En outre, en fermant le tube avec un bouchon traversé par un petit tube de dégagement, on peut diriger les gaz dans une solution de sulfate ferreux, que la vapeur nitreuse colore en brun.

Sur une autre portion du résidu, on verse de l'acide sulfurique et quelques gouttes d'acide chlorhydrique; s'il y a un azotate, il se forme de l'eau régale, qu'on reconnaît à ce qu'une mince lame d'or y est rapidement attaquée.

L'addition de petites quantités d'acide azotique à une bouillie formée par de l'acide sulfurique et du sulfate ferreux pulvérisé, détermine une coloration violette. Cette réaction est très-sensible.

Si l'on possède assez de matière, on peut la distiller avec l'acide sulfurique et constater que la liqueur possède les propriétés de l'acide azotique, de colorer en jaune l'épiderme, la laine, la soie, etc.

Enfin les azotates projetés sur des charbons ardents se décomposent avec déflagration; ils ne partagent cette propriété qu'avec les chlorates.

CHAPITRE IX

PHOSPHORE ET DÉRIVÉS

Phosphore : Extraction, propriétés. — Phosphore rouge. — Usages du phosphore. — Action du phosphore sur l'organisme. — Recherche du phosphore. — Hydrogène phosphoré. — Acide hypophosphoreux. — Acide phosphoreux. — Acide phosphorique. — Anhydride phosphorique. — Chlorures de phosphore.

PHOSPHORE .

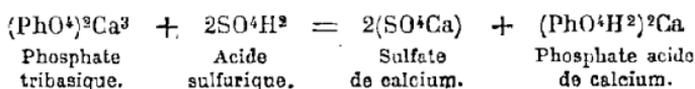
164. Découvert en 1669 par l'alchimiste Brandt, de Hambourg, qui l'extrayait de l'urine, le phosphore se retire des os par un procédé dû à Scheele et perfectionné par B. Pelletier. Le phosphore ne se trouve pas à l'état de liberté, à cause de sa puissante affinité pour l'oxygène; on le rencontre combiné avec l'oxygène et avec les métaux, constituant les phosphates. Les os sont formés de phosphate de calcium, de carbonate de calcium et de matière organique; à l'état frais, ils renferment 30 0/0 de matières organiques et 70 0/0 de matières minérales (phosphate et carbonate).

Pour en extraire le phosphore, on commence par calciner les os, afin de détruire la matière organique, puis on les pulvérise; la cendre des os est formée de 10 pour 100 de carbonate de calcium et de 83 à 84

pour 100 de phosphate de calcium ; ces deux sels sont insolubles.

Ce phosphate de calcium est le phosphate neutre, ordinairement appelé tribasique. L'acide phosphorique PhO^4H^3 étant un acide tribasique, et l'atome du métal calcium remplaçant 2 atomes d'hydrogène des acides, il faut que 3 atomes de calcium se substituent aux 6 atomes d'hydrogène de 2 molécules d'acide phosphorique pour constituer le phosphate neutre de calcium ; celui-ci est donc représenté par la formule $(\text{PhO}^4)^2\text{Ca}^3$.

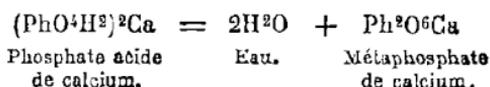
On traite à froid la cendre d'os par l'acide sulfurique étendu ; le carbonate de chaux CO^3Ca est transformé en sulfate de chaux ou sulfate de calcium avec mise en liberté de gaz carbonique, tandis que le phosphate neutre $(\text{PhO}^4)^2\text{Ca}^3$ est en partie décomposé, fournissant du sulfate de calcium et du phosphate acide de calcium .



Le sulfate de calcium est insoluble, tandis que le phosphate acide se dissout dans l'eau ; on décante la solution, on la concentre jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on mélange le résidu de phosphate acide de calcium avec 1/4 de son poids de charbon en poudre. On dessèche le tout et on l'introduit dans des cornues en grès, que l'on chauffe au rouge. Le col des cornues s'engage dans un récipient en cuivre contenant de l'eau, où se condense le phosphore (fig. 34).

Dans cette partie de l'opération, le phosphate acide de calcium perd d'abord de l'eau et se convertit en

métaphosphate de calcium (voyez, plus loin, *Acide métaphosphorique*) :



Ce métaphosphate est ensuite décomposé par le charbon, qui s'empare d'une partie de l'oxygène pour

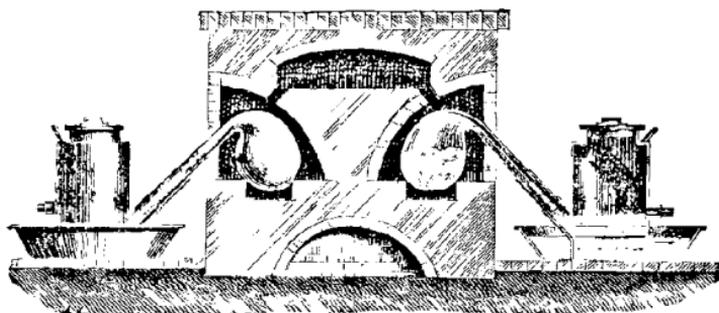
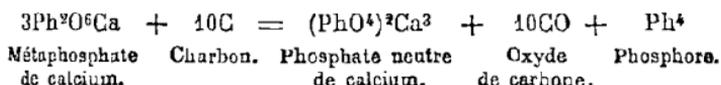


Fig. 34. — Préparation du phosphore.

donner de l'oxyde de carbone CO, tandis qu'il reste du phosphate neutre de même composition que celui des os, et qui n'est pas décomposé par le charbon :



Le phosphore ainsi obtenu est mélangé de matières étrangères; on le purifie en mettant à profit sa propriété de fondre à 44°; on le filtre sur du noir animal dans des caisses pleines d'eau, dont la température est maintenue à 60° et dont le fond est garni d'une peau de chamois que le phosphore traverse après avoir passé sur du noir animal.

Pour lui donner la forme de cylindres longs et minces, on le fond sous l'eau tiède et on l'aspire dans des tubes

de verre avec une poire de caoutchouc; quand le tube est plein, on le bouche avec le doigt et on le plonge dans l'eau froide, où le phosphore se solidifie promptement.

165. Le phosphore pur est incolore ou jaune-paille, transparent, mou comme de la cire, mais devenant cassant à 0°. Par voie de fusion et de refroidissement lent, ou par solution dans le sulfure de carbone, il cristallise en dodécaèdres rhomboïdaux. Le phosphore transparent, tel que le fournit la fusion suivie d'un refroidissement rapide, n'est pas cristallisé; mais, conservé sous l'eau, il se recouvre au bout de quelque temps d'une couche blanche, opaque, formée de petits cristaux. Sa densité est de 1,82 à 1,84. Il fond à 44° et bout à 290°.

La densité de la vapeur prise à 300° ou à 1000° est constante; elle est de 4,3 : ce qui donne 124 pour le poids de sa molécule rapportée à 2 volumes. Les données chimiques et la chaleur spécifique s'accordent pour lui assigner le poids atomique 31. Il en résulte que le phosphore, différant en cela des éléments que nous avons étudiés jusqu'à présent, renferme 4 atomes dans sa molécule, et que, par suite, l'atome ne correspond qu'à un demi-volume de vapeur. Le symbole du phosphore est Ph, représentant l'atome, 31, et la molécule est Ph⁴.

Le phosphore est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool; il se dissout dans l'éther, les essences, les huiles grasses, la benzine, le pétrole, et surtout le sulfure de carbone.

A la température ordinaire, il émet constamment des vapeurs qui luisent dans l'obscurité; si l'on fait bouillir de l'eau sur du phosphore, les vapeurs aqueuses entraînent assez de phosphore pour acquérir la propriété

de luire elles-mêmes dans l'obscurité; sur cette propriété, on a basé un procédé de recherche du phosphore (voyez § 175).

Ce phénomène de la phosphorescence est dû à une oxydation lente; on a cru longtemps que le phosphore répand des vapeurs lumineuses dans l'azote, dans l'hydrogène et même dans le vide barométrique; mais de nouvelles expériences ont montré qu'on avait opéré en présence d'une petite quantité d'oxygène. Cependant, à une température inférieure à 45°, le phosphore ne luit pas dans l'oxygène pur, sous la pression ordinaire; il présente de nouveau le phénomène de la phosphorescence, si l'on raréfie l'oxygène, soit au moyen de la pompe pneumatique, soit en le mélangeant de gaz carbonique. Certains corps volatils empêchent la phosphorescence: telles sont les vapeurs d'essence de térébenthine, de sulfure de carbone, d'éther, le gaz éthylène, le gaz sulfureux.

166. A l'air libre, le phosphore répand des vapeurs lumineuses, et il s'oxyde. Avec une petite quantité de ce métalloïde, il y a combustion lente, et production en présence de l'humidité, d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique. Mais, quand on abandonne à l'air plusieurs bâtons de phosphore présentant une large surface d'oxydation, la chaleur dégagée par l'oxydation est suffisante pour enflammer toute la masse. Le phosphore est en effet très-inflammable; il prend feu à une température peu élevée ou par un léger frottement; aussi ne doit-on le manier que sous l'eau. Les brûlures qu'il détermine sont très-dangereuses et amènent fréquemment la mort, le produit de sa combustion, l'acide phosphorique, étant lui-même un poison caustique très-énergique qui reste dans les plaies dues à la brûlure elle-même.

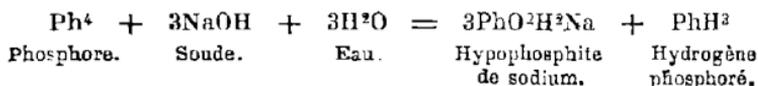
Le phosphore exposé à l'air dans un état de grande division prend feu spontanément. Ainsi, en abandonnant à l'évaporation une solution de phosphore dans le sulfure de carbone, le métalloïde s'enflamme dès que le sulfure de carbone est entièrement évaporé.

167. L'avidité du phosphore pour l'oxygène en fait un agent réducteur énergique. Il réduit les sels d'or, de platine, de mercure et de cuivre. Quand on plonge un bâton de phosphore dans une solution de sulfate de cuivre, la liqueur se décolore, et le phosphore se recouvre de cuivre métallique.

168. Le phosphore se combine directement au chlore, au brome, à l'iode avec production de lumière et vif dégagement de chaleur. L'acide azotique l'oxyde avec énergie en le convertissant en acide phosphorique.

Un mélange de phosphore et de corps riches en oxygène, comme le chlorate de potassium, l'oxyde de plomb, le salpêtre, s'enflamme et détone par le choc. Des mélanges analogues servent à enduire l'extrémité des allumettes.

Une solution bouillante de soude convertit le phosphore en hypophosphite de sodium et hydrogène phosphoré :



169. *Phosphore rouge*. — Exposé à la lumière, le phosphore finit par se recouvrir d'une couche rouge qu'on a longtemps considérée comme un oxyde du phosphore, mais qui n'en est qu'une modification allotropique, comme l'a démontré M. Schroetter. Suivant ce chimiste, on peut convertir le phosphore blanc en phosphore rouge, en le maintenant pendant plusieurs

jours à l'abri du contact de l'air, à une température de 230 à 250°.

L'appareil (fig. 35) se compose d'une chaudière hermétiquement fermée, placée dans un bain de sable qui lui-même est entouré par un bain d'alliage; on maintient celui-ci à une température constante de 230°

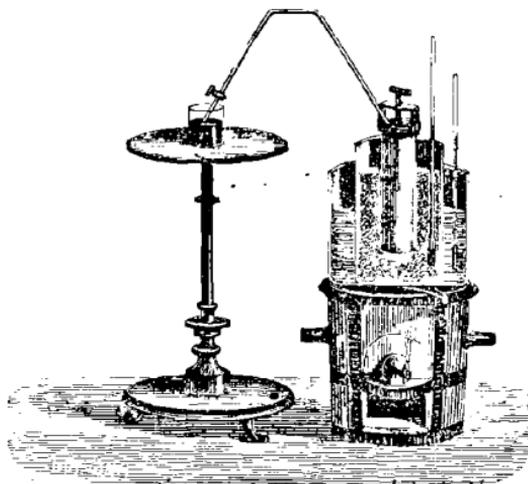


Fig. 35. — Fabrication du phosphore rouge.

à 250°. La partie supérieure de la chaudière est munie d'un tube pour le dégagement des gaz, plongeant dans un verre plein de mercure destiné à empêcher la rentrée de l'air dans l'appareil; ce tube est muni d'un robinet que l'on ferme dès qu'il ne se dégage plus de gaz, afin que le mercure ne puisse remonter dans le tube.

On chauffe pendant huit à dix jours, on laisse refroidir l'appareil, et l'on détache, à l'aide du ciseau et du marteau, la masse dure de phosphore rouge que renferme la chaudière. On broie le phosphore rouge sous l'eau, et on le fait bouillir avec de la soude pour convertir en hypophosphite et en hydrogène phosphoré

ta petite quantité de phosphore ordinaire qui n'a pas été convertie en phosphore rouge.

170. Le phosphore rouge est appelé aussi *phosphore amorphe*, parce qu'on a cru longtemps qu'il était incristallisable. Néanmoins, on peut l'obtenir en cristaux grisâtres isomorphes avec ceux de l'arsenic en le chauffant dans un tube scellé à la lampe. Mais, ordinairement, il se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe, sans éclat, d'un rouge foncé, d'une densité de 1,96. Il est insoluble dans le sulfure de carbone et les autres dissolvants du phosphore ordinaire; il est inoxydable à l'air, ne luit pas dans l'obscurité, et n'est pas attaqué par les solutions alcalines bouillantes. Chauffé à l'air, il ne s'enflamme qu'à 260°; à l'abri de l'air, il fond à 260° et se transforme alors en phosphore ordinaire. Enfin, tandis que ce dernier est un poison énergique, le phosphore rouge est sans action sur l'organisme. Avec le chlore, le brome, l'iode, l'acide azotique, etc., il donne les mêmes produits que le phosphore ordinaire, mais la réaction ne s'accompagne pas de production de lumière et de chaleur.

Les deux modifications du phosphore constituent un des exemples les plus curieux d'allotropie; si l'on compare leurs propriétés, on voit qu'ils paraissent deux corps simples différents dont la nature n'est démontrée que par l'identité des dérivés qu'ils fournissent :

Phosphore ordinaire.	Phosphore rouge.
Cristallisable.	Amorphe.
Incolore.	Rouge.
Densité : 1,82-1,84.	Densité : 1,96.
Très-soluble dans le sulfure de carbone; soluble dans les huiles essentielles et les huiles grasses.	Insoluble.
Oxydable à l'air, phosphorescent.	Non phosphorescent.

Phosphore ordinaire.	Phosphore rouge.
Odeur particulière.	Inodore.
Inflammable à 60°.	Inflammable au-dessus de 260°.
Attaquable par les solutions alcalines bouillantes.	Inattaquable par les solutions alcalines bouillantes.
Délétère.	Non délétère.

171. *Usages du phosphore.* — Le phosphore est surtout employé pour la fabrication des allumettes dites allumettes chimiques, industrie qui en consomme en France seulement plus de 36,000 kilogrammes par an.

Les bois des allumettes sont d'abord imprégnés, à leur extrémité, de soufre, de cire, d'acide stéarique ou de paraffine pour les rendre plus combustibles, puis recouverts d'une pâte faite avec de la colle forte, du phosphore, du minium et du salpêtre; ces deux derniers corps, riches en oxygène, facilitent l'inflammation du phosphore par le frottement. La pâte est colorée en rouge par le minium, ou en bleu par le bleu de Prusse.

Les allumettes chimiques présentent de nombreux inconvénients, au point de vue de la sécurité publique. Leur fabrication constitue une industrie très-malsaine et développe chez les ouvriers des intoxications graves, dont nous parlons plus loin. La facile inflammabilité des pâtes au phosphore ordinaire est une cause fréquente d'incendie; enfin, il se trouve aux mains de tout le monde un poison des plus actifs, et depuis vingt ans les crimes commis au moyen du phosphore se sont multipliés d'une façon effrayante.

Aujourd'hui que la découverte du phosphore rouge permet d'obvier à tous ces dangers, il est donc à désirer que la loi interdise d'une manière absolue l'emploi des allumettes au phosphore ordinaire.

Les allumettes au phosphore rouge n'amènent pas

d'accidents chez les ouvriers qui les fabriquent; elles ne sont pas toxiques, et enfin, grâce à leur mode d'inflammation, elles présentent moins de chances d'incendie. En effet, ces allumettes ne portent qu'une pâte combustible formée de sulfure d'antimoine et de chlorate de potassium et s'enflamment seulement quand on les frotte sur une surface recouverte d'un mélange de phosphore amorphe, de sulfure d'antimoine et de sulfure de fer, ce dernier, grossièrement pulvérisé, jouant le rôle d'un corps rugueux.

Le phosphore entre dans la composition de pâtes destinées à faire périr les rats. En médecine, il est à peu près inusité.

172. *Action du phosphore sur l'économie* ¹. — Le phosphore agit vivement sur l'organisme, amenant des accidents différents, suivant que l'intoxication est lente, occasionnée par l'absorption de vapeurs diluées dans l'air, ou qu'il est introduit en nature dans les voies digestives.

L'intoxication lente s'observe chez les ouvriers qui fabriquent les allumettes; elle ne frappe pas ceux qui préparent le phosphore lui-même, car alors le métal-loïde est toujours travaillé sous l'eau et ne se trouve pas dans cet état de division extrême, favorable à l'émission de vapeurs constantes.

Les premiers effets que ressentent les ouvriers qui commencent à travailler à la fabrication des allumettes chimiques consistent en perte d'appétit, en maux d'estomac et d'intestin; puis surviennent des douleurs de

1. Ce que nous rapportons de l'action des poisons minéraux sur l'organisme est emprunté à l'excellent livre de M. Tardieu, *Étude médico-légale sur les empoisonnements*, que l'on pourra consulter pour plus de détails. Nous avons fait également divers emprunts à la partie de ce livre qui a trait à la recherche des poisons, et qui est due à M. Roussin.

tête, de la toux, de l'oppression. L'habitude fait ordinairement disparaître ces premiers accidents; néanmoins on constate chez les individus intoxiqués une altération grave de la santé. Le teint est jaune; les yeux sont cerclés de noir, les digestions laborieuses. L'accident le plus grave, qui tantôt met plusieurs années à se déclarer, tantôt apparaît quatre ou cinq mois après l'entrée de l'ouvrier dans l'atelier, est une nécrose des os maxillaires supérieur et inférieur. Cette nécrose intéresse profondément les parties atteintes, et l'on est souvent obligé d'avoir recours à l'ablation des os malades.

Grâce à des précautions hygiéniques, à une meilleure ventilation des ateliers, les accidents d'intoxication sont moins nombreux qu'au début de l'industrie des allumettes phosphoriques, mais ils sont encore trop fréquents. Le seul remède efficace est trouvé, la substitution du phosphore rouge au phosphore ordinaire.

L'empoisonnement aigu par le phosphore a été fréquemment observé; il a lieu généralement par l'introduction dans les voies digestives de la pâte dont sont imprégnées les allumettes.

Au moment de l'ingestion du phosphore, il n'y a pas de douleurs dans la bouche et l'œsophage; les symptômes n'apparaissent qu'une heure après l'ingestion, et peuvent même ne se montrer qu'après douze ou dix-huit heures. L'empoisonnement offre trois formes distinctes, tantôt isolées, tantôt se succédant pendant le cours de la maladie.

La plupart du temps, les malades ont des douleurs à la gorge, du gonflement de la langue, des nausées ou des vomissements, des coliques, de la diarrhée. Ces symptômes s'amendent au bout de vingt-quatre à trente-six heures, et la guérison paraît prochaine, puis les

vomissements reviennent, l'ictère apparaît; il y a rétention d'urine, et l'urine retirée par la sonde est albumineuse, puis l'individu succombe plusieurs jours après l'empoisonnement.

D'autres fois, on constate, outre l'ictère et les nausées, des troubles variés de la sensibilité, une prostration extrême, et vers le cinquième jour un délire aigu, accompagné de cris et de soubresauts des membres; puis arrivent le coma et la mort : c'est la forme nerveuse. Enfin, plus rarement, il y a des hémorrhagies multiples, qui finissent par amener la mort, souvent après un temps très-long; on a vu des individus succomber cinq mois et même huit mois après l'ingestion du phosphore.

173. A l'autopsie, tantôt il n'y a aucune lésion apparente dans le tube digestif, tantôt, ce qui est le cas le plus fréquent, il n'y a ni rougeur ni ulcération, mais des taches ecchymotiques qu'on retrouve dans le péricarde, les plèvres, le péricarde. Une altération constante, due à l'empoisonnement par le phosphore, est la dégénérescence graisseuse du foie, du rein, du cœur et des muscles en général. Cette dégénérescence est excessivement rapide; on l'observe dans tous les organes, alors même que l'individu a succombé quarante-huit heures après l'intoxication.

Des accidents observés sur le vivant, des désordres révélés par l'autopsie, il résulte que le phosphore n'est pas un poison irritant, comme on le croyait primitivement, mais qu'il agit d'une manière générale sur l'organisme. Les expériences de MM. Ranvier et Fritz prouvent que le phosphore n'amène pas d'inflammation; en plaçant des fragments de phosphore sous la peau des lapins ou des grenouilles, ces savants ont constaté qu'il n'y a aucun signe d'inflammation dans la

plaie, et que l'animal meurt au bout de plusieurs jours, par suite de l'absorption lente du phosphore.

174. Jusqu'à ces derniers temps, on ne connaissait pas de contre-poison du phosphore. M. Letheby, le premier, annonça que dans diverses fabriques d'allumettes chimiques, en Angleterre, les ouvriers se préservent de l'action délétère du phosphore en portant sur la poitrine une petite fiole débouchée, remplie d'essence de térébenthine. Puis le docteur Audant ayant publié une observation dans laquelle un individu avait survécu à l'ingestion d'une forte dose de phosphore, suivie de l'absorption d'un verre d'essence de térébenthine, M. Personne entreprit une série d'expériences sur les chiens.

Tous les animaux qui prirent 30 centigrammes de phosphore succombèrent rapidement; sur cinq chiens auxquels on administra en outre 10 grammes d'essence de térébenthine, un seul mourut. Quoique ces expériences ne soient pas assez nombreuses pour être concluantes, et qu'elles aient été contredites, elles ne méritent pas moins d'être prises en considération.

M. Personne, pour expliquer l'action de l'essence de térébenthine, admet que le phosphore agit comme poison, en privant le sang de son oxygène et empêchant l'hématose. Quand la dose de poison est considérable, la mort arrive rapidement par asphyxie; quand elle est faible, la mort arrive lentement par suite de la dégénérescence graisseuse, résultat du défaut d'hématose. Ainsi qu'on l'a dit plus haut, l'essence de térébenthine empêche l'oxydation du phosphore; entrant avec lui dans la circulation, elle enlève au phosphore la propriété de s'oxyder aux dépens de l'oxygène du sang; et le phosphore peut être éliminé par l'urine sans avoir causé de désordres dans l'organisme.

Cette théorie ingénieuse est appuyée par ce fait que le phosphore ne s'oxyde pas à l'air en présence d'essence de térébenthine, et que le phosphore rouge qui n'est pas oxydable n'est pas délétère.

175. RECHERCHE DU PHOSPHORE. — On ne peut reconnaître le phosphore que peu de temps après l'em-

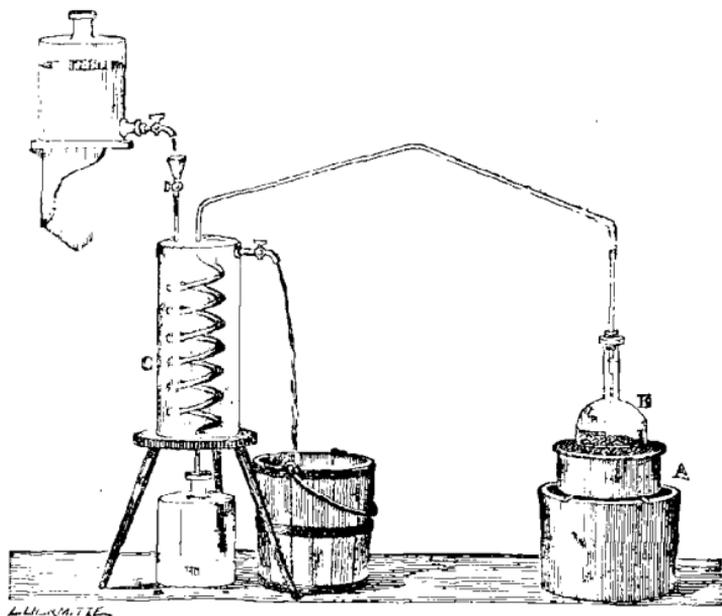


Fig. 36. — Recherche du phosphore.

poisonnement, car, au contact de l'air, il s'oxyde et se transforme en acide phosphorique.

On met à profit, pour démontrer sa présence, sa propriété d'être entraîné par les vapeurs d'eau, qui possèdent alors la faculté de luire dans l'obscurité.

On introduit les matières suspectes ou les organes coupés en morceaux dans un ballon ; on y ajoute de l'eau distillée pour en faire une bouillie claire, et l'on y verse une petite quantité d'acide sulfurique pour ne-

traliser l'ammoniaque, qui empêche la phosphorescence. On met le ballon en communication avec un serpentín de verre, entouré d'un manchon où circule de l'eau froide, et l'on chauffe le ballon au bain de sable, en ayant soin d'envelopper le fourneau pour que sa lumière ne rayonne pas sur le verre (fig. 36). On opère dans l'obscurité, et, à l'endroit du serpentín où se condense la vapeur d'eau, on aperçoit une vive lueur.

Ce procédé, dû à Mitscherlich, est tellement sensible, qu'une seule allumette mélangée avec 150 grammes d'eau donne une phosphorescence qui dure une demi-heure.

La vapeur d'eau condensée dans le flacon placé sous le serpentín renferme tout le phosphore, qui est quelquefois en quantité suffisante pour être isolé, et se présente alors sous la forme de gouttelettes très-fines réunies au fond du flacon.

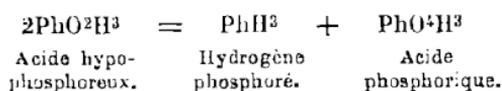
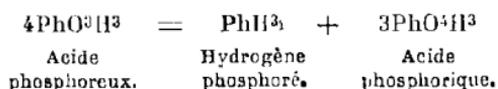
Si l'on agite ce flacon dans l'obscurité, toute la masse devient lumineuse.

Le procédé de Mitscherlich n'est pas applicable quand les matières suspectes renferment de l'alcool, de l'éther ou toute autre substance qui a la propriété d'empêcher la phosphorescence.

176. **Hydrogène phosphoré** PHH^3 . — L'hydrogène phosphoré se produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le phosphure de calcium, obtenu en dirigeant des vapeurs de phosphore sur de la chaux vive portée au rouge. On emploie un flacon à trois tubulures renfermant de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau; un large tube permet d'introduire des fragments de phosphure de calcium, et le gaz qui se dégage est reçu sur l'eau (fig. 37).

Ce gaz se forme également par l'action de la chaleur

sur l'acide phosphoreux et sur l'acide hypophosphoreux :



L'hydrogène phosphoré pur est gazeux, d'une densité de 1,84, d'une odeur fétide, insoluble dans l'eau;

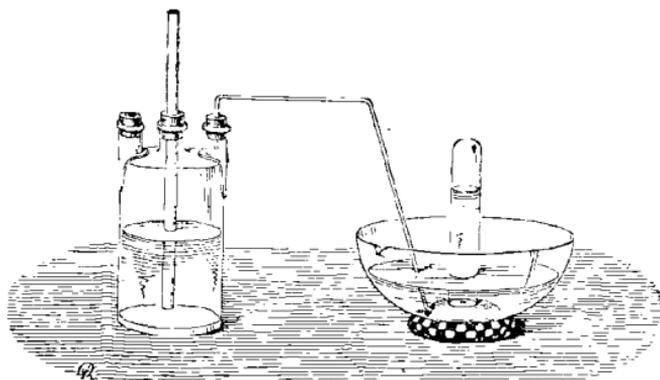


Fig. 37. — Préparation de l'hydrogène phosphoré.

sa molécule (2 volumes) est représentée par la formule PhH^3 , renfermant 1 atome ($1/2$ volume de vapeur) de phosphore et 3 atomes (3 volumes) d'hydrogène.

Lorsqu'on décompose le phosphure de calcium par l'eau, l'hydrogène phosphoré a la propriété de s'enflammer spontanément aussitôt qu'il arrive au contact de l'air, en donnant des vapeurs blanches qui s'élèvent sous forme de couronne.

On peut aussi obtenir l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable en chauffant légèrement du phosphore avec de l'eau et de la chaux. On fait une

pâte avec de la chaux éteinte, et on la façonne en petites boulettes au centre desquelles on place un fragment de phosphore. On introduit ces boulettes dans un petit ballon que l'on chauffe légèrement jusqu'à ce que le gaz hydrogène phosphoré commence à se dégager.

Suivant M. P. Thénard, la propriété de s'enflammer à l'air que possède l'hydrogène phosphoré ainsi préparé, est due à la présence d'un autre phosphore d'hydrogène Ph^2H^4 , qu'on peut isoler en dirigeant l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable dans un tube fortement refroidi; le phosphore Ph^2H^4 s'y condense sous forme d'un liquide très-instable, prenant feu spontanément et décomposable par l'acide chlorhydrique.

L'hydrogène phosphoré, comme l'ammoniaque, se combine avec l'acide iodhydrique pour fournir un iodhydrate d'hydrogène phosphoré ou iodure de phosphonium PhH^4I , cristallisant en cubes magnifiques, et analogue à l'iodure d'ammonium ou iodhydrate d'ammoniaque AzH^4I .

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE

177. Les composés oxygénés du phosphore sont :

L'acide hypophosphoreux.....	PhH^3O^2
— phosphoreux.....	PhH^3O^3
— phosphorique.....	PhH^3O^4

A ce dernier se rattachent des anhydrides, dont deux fonctionnent comme acides :

L'anhydride phosphorique....	Ph^2O^5
L'acide métaphosphorique....	$\text{Ph}^2\text{O}^5\text{H}^2$
L'acide pyrophosphorique.....	$\text{Ph}^2\text{O}^7\text{H}^4$

Les trois premiers représentent de l'hydrogène phosphoré, plus 2, 3 ou 4 atomes d'oxygène. L'acide hypophosphoreux est monobasique, l'acide phosphoreux bibasique, l'acide phosphorique tribasique.

En étudiant l'acide sulfurique, nous avons dit que les acides pouvaient renfermer un ou plusieurs atomes d'hydrogène remplaçables par des métaux; de là des acides monobasiques et polybasiques. Mais il ne s'en suit pas que, dans une molécule acide, tous les atomes d'hydrogène soient remplaçables par des métaux. Cette propriété leur est imprimée par le caractère plus ou moins électro-négatif du radical, caractère qui dépend de la quantité d'oxygène contenue dans ce radical. Ainsi les trois acides dont nous parlons ont des basicités différentes, quoiqu'il y ait dans leurs molécules le même nombre d'atomes d'hydrogène. On peut les écrire de la façon suivante, en plaçant en dehors du radical les atomes d'hydrogène remplaçables par des métaux :

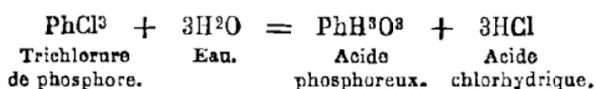
$\text{PhH}^2\text{O}^2, \text{H}$	Acide hypophosphoreux (monobasique).
$\text{PhHO}^3, \text{H}^2$	— phosphoreux (bibasique).
PhO^4, H^3	— phosphorique (tribasique).

178. Acide hypophosphoreux PhH^3O^2 . — En faisant bouillir une solution de baryte avec du phosphore, on obtient de l'hypophosphite de baryum, que l'on traite ensuite par l'acide sulfurique. Il se précipite alors du sulfate de baryum, et la liqueur concentrée fournit l'acide hypophosphoreux, liquide, sirupeux, très-acide. La chaleur décompose l'acide hypophosphoreux en acide phosphorique et hydrogène phosphoré. Ce corps est très-avide d'oxygène et réduit les sels de mercure, d'argent et de cuivre en passant à l'état d'acide phosphorique.

Quand on ajoute de l'acide hypophosphoreux en

excès à une solution de sulfate de cuivre et qu'on chauffe légèrement, il se précipite une poudre brune constituée par de l'hydrure cuivreux Cu^2H^2 (Wurtz).

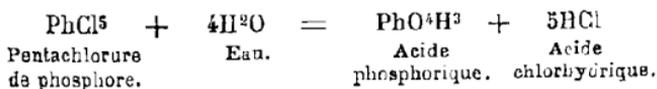
179. **Acide phosphoreux** PhH^3O^3 . — Le phosphore, en s'oxydant à l'air humide, donne un mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique. L'acide pur se produit dans la décomposition du trichlorure de phosphore par l'eau :



La solution fortement concentrée donne par le refroidissement de l'acide phosphoreux sous forme d'une masse cristallisée, très-déliquescente. Chauffé fortement, cet acide se décompose comme l'acide hypophosphoreux. C'est également un réducteur énergique qui précipite de leurs solutions l'or, l'argent et le mercure. Mais il ne réduit pas les sels de cuivre, ce qui le distingue de l'acide hypophosphoreux. Il est bibasique; le phosphite neutre de sodium renferme PhHO^3Na^2 .

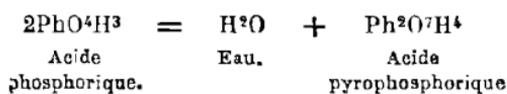
180. **Acide phosphorique** PhO^4H^3 . — On le prépare en oxydant le phosphore par l'acide azotique; on chauffe dans une cornue 1 partie de phosphore avec 15 parties environ d'acide azotique étendu, d'une densité de 1,2; on cohobe plusieurs fois le produit distillé, puis on le concentre en le chauffant jusqu'à 180°. La solution, abandonnée sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique, fournit des prismes durs et transparents d'acide phosphorique.

L'action de l'eau sur le pentachlorure de phosphore fournit également de l'acide phosphorique :



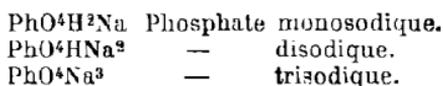
La solution d'acide phosphorique ne coagule pas l'albumine; elle ne précipite ni le chlorure de baryum, ni l'azotate d'argent, ni le chlorure ferrique; mais, quand elle a été neutralisée par l'ammoniaque, elle donne un précipité blanc avec le chlorure de baryum, un précipité jaune avec l'azotate d'argent, et un précipité jaune clair avec le chlorure ferrique.

L'acide phosphorique soumis à l'action de la chaleur fournit deux anhydrides; à 213°, deux molécules d'acide phosphorique s'unissent avec élimination d'une molécule d'eau :



Au rouge, l'acide pyrophosphorique perd lui-même une molécule d'eau et se convertit en acide métaphosphorique $\text{Ph}^2\text{O}^5\text{H}^2$, qui représente deux molécules d'acide phosphorique, moins deux molécules d'eau. On n'arrive pas par l'action de la chaleur à enlever de l'eau à l'acide métaphosphorique et à obtenir l'anhydride phosphorique Ph^2O^5 ; celui-ci se forme par la combustion du phosphore dans l'air sec (voy. § 184).

181. PHOSPHATES. L'acide phosphorique est tribasique; il fournit trois séries de sels; les formules des trois phosphates sodiques sont :



Les phosphates monométalliques sont tous solubles dans l'eau; quant aux phosphates di et trimétalliques, ils y sont insolubles, excepté les phosphates des métaux alcalins.

Tous les phosphates additionnés d'acide azotique et chauffés avec du molybdate d'ammoniaque donnent un précipité jaune de phospho-molybdate d'ammonium, insoluble dans les acides, soluble dans l'ammoniaque. Cette réaction est très-sensible et caractéristique.

182. ACIDE PYROPHOSPHORIQUE $\text{Ph}^2\text{O}^7\text{H}^4$. — Produit par l'action d'une température de 213° environ sur l'acide phosphorique, il est soluble dans l'eau. Abandonné dans le vide, il se prend en une masse cristallisée. Par l'ébullition avec l'eau, il repasse à l'état d'acide phosphorique. Il ne coagule pas l'albumine; neutralisé par l'ammoniaque, il précipite en *blanc* l'azotate d'argent, ce qui le différencie de l'acide phosphorique, dont les solutions neutralisées par l'ammoniaque précipitent l'azotate d'argent en *jaune*.

183. ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{H}^3$. — Il se forme par l'action de la chaleur rouge sur l'acide phosphorique ordinaire, ou par l'addition d'une petite quantité d'eau froide à l'anhydride phosphorique Ph^2O^5 . C'est une masse vitreuse, dont la solution coagule l'albumine et précipite, sans être neutralisée, l'azotate d'argent et le chlorure de baryum. Ces caractères le distinguent de l'acide phosphorique et de l'acide pyrophosphorique.

La composition de l'acide métaphosphorique est représentée par les rapports simples PhO^3H ; mais, comme il dérive de l'acide pyrophosphorique $\text{Ph}^2\text{O}^7\text{H}^4$, par perte d'une molécule d'eau, et que l'on a décrit des métaphosphates doubles, nous lui attribuons la formule $\text{Ph}^2\text{O}^6\text{H}^3$, ce qui en fait l'acide dimétaphosphorique.

Quand on chauffe à 250° les dimétaphosphates, ils se convertissent en sels de même composition centésimale, mais ne donnant pas de sels doubles; ces sels

sont donc les vrais métaphosphates PhO^3R (R étant un métal monoatomique quelconque), métaphosphates auxquels correspond un acide métaphosphorique non isolé PhO^3H , analogue, par sa constitution, à l'acide azotique AzO^3H .

184. ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE Ph^2O^5 . — On brûle le phosphore dans un courant d'air sec, en employant

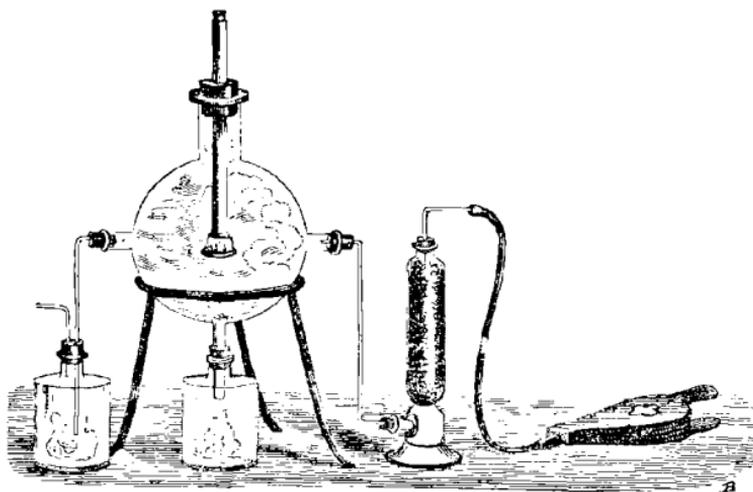
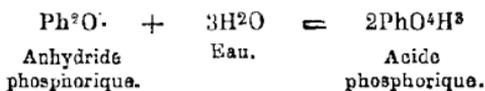


Fig. 35. — Préparation de l'anhydride phosphorique.

un ballon muni de deux tubulures latérales et d'une tubulure inférieure (fig. 38). Le col du ballon est fermé par un bouchon traversé par un large tube descendant au centre du ballon et portant une petite capsule de porcelaine reliée au tube par des fils de platine. On jette dans la capsule de porcelaine des fragments de phosphore que l'on allume au moyen d'un fer chaud, et l'on insuffle de l'air par une tubulure latérale, munie d'appareils de dessiccation. Quand les premières portions de phosphore sont presque entièrement brûlées, on en jette de nouveaux fragments, de manière que l'opération soit continue. Le phosphore brûlant dans

l'air sec se transforme en anhydride phosphorique qui se dépose dans le ballon, et dans les flacons en communication avec les autres tubulures.

L'anhydride phosphorique constitue une masse floconneuse, amorphe, fusible au rouge, absorbant avec avidité l'humidité atmosphérique en tombant en déliquescence et se convertissant en acide métaphosphorique ; par l'ébullition avec l'eau, il donne de l'acide phosphorique :



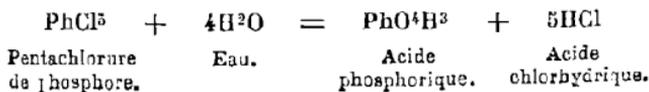
Parfaitement sec, il ne rougit pas le papier bleu de tournesol.

En raison de sa grande affinité pour l'eau, il est souvent employé pour déshydrater les corps ou leur enlever les éléments de l'eau.

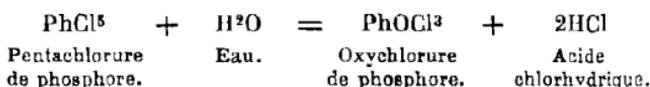
185. Chlorures de phosphore. — Le chlore dirigé sur du phosphore doucement chauffé dans une petite cornue s'y combine immédiatement avec production de lumière ; en même temps, il distille un liquide incolore, bouillant à 78°, qui constitue le *trichlorure de phosphore* PhCl^3 . Traité par l'eau, ce trichlorure donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux.

Sous l'influence d'un excès de chlore, il se transforme en une masse cristalline blanc-jaunâtre de *pentachlorure de phosphore* PhCl^5 , distillant à 148°.

Le pentachlorure, traité par un excès d'eau, se transforme en acide chlorhydrique et acide phosphorique :



Quand on l'abandonne à l'air humide, la décomposition est moins profonde; on obtient de l'oxychlorure de phosphore, liquide incolore, bouillant à 110° et de l'acide chlorhydrique (Wurtz) :



Les chlorures de phosphore émettent à la température ordinaire des vapeurs irritantes qui amènent la suffocation; ils sont d'un fréquent emploi dans les recherches de chimie organique.

CHAPITRE X

ARSENIC

Arsenic. — Hydrogène arsenié. — Acide arsémeux. — Acide arsénique. — Chlorure d'arsenic. — Sulfures d'arsenic. — Usages des composés arsénicaux. — Action sur l'économie. — Recherche de l'arsenic.

ARSENIC

186. L'arsenic se trouve dans la nature, à l'état natif, ou combiné au soufre, ou plus fréquemment à l'état d'arséniures de fer, de cobalt, de nickel. Le minéral le plus répandu est le sulfo-arséniure de fer ou *mispikel*.

On retire l'arsenic du mispikel en calcinant ce minéral dans des cornues de terre en communication avec des tuyaux de tôle qui servent de récipient; l'arsenic se volatilise et se condense sous forme d'une masse grise, d'aspect métallique, tandis qu'il reste du sulfure de fer dans les cornues. On purifie l'arsenic en le soumettant à une nouvelle distillation en présence du charbon.

Ce métalloïde est d'un gris d'acier, d'un éclat métallique, très-cassant, bon conducteur de l'électricité; sa densité varie entre 5,6 et 5,9. Soumis à l'action de la chaleur, il se volatilise sans fondre, à 180°. Sa densité de vapeur est de 10,6, ce qui donne 300 pour le poids de sa molécule représentée par 2 volumes. Son poids

atomique, déterminé par l'analyse des composés arsenicaux volatils et par la chaleur spécifique, est de 75; la molécule renferme donc 4 atomes, et l'atome, dont le symbole est **As**, correspond à un demi-volume de vapeur.

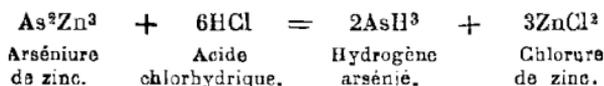
La vapeur d'arsenic est incolore et présente une odeur alliagée due à une oxydation partielle; l'arsenic distillé est cristallisé sous la forme d'un rhomboèdre aigu.

L'arsenic ne s'altère pas à l'air sec; réduit en poudre et humecté d'eau, il s'oxyde peu à peu et se convertit en anhydride arsénieux As^2O^3 . Pulvérisé et chauffé au rouge au contact de l'air, il s'oxyde énergiquement en brûlant avec une flamme bleuâtre; le produit de cette combustion est également de l'anhydride arsénieux. Il se combine directement au chlore, au brome, à l'iode. L'acide azotique et l'eau régale l'attaquent vivement et le font passer à l'état d'acide arsénique AsO^4H^3 . Mélangé d'azotate de potassium et projeté dans un creuset chauffé au rouge, il donne de l'arséniate de potassium.

L'arsenic est toxique, mais à un moindre degré que l'acide arsénieux; il est sans usage.

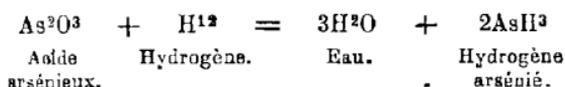
187. Hydrogène arsénié AsH^3 . — Ce composé, analogue à l'ammoniaque AzH^3 et à l'hydrogène phosphoré PhH^3 , renferme 1/2 volume de vapeur d'arsenic et 3 volumes d'hydrogène.

Il se produit par double décomposition entre l'acide chlorhydrique et l'arséniure de zinc :



On l'obtient mélangé d'hydrogène, toutes les fois que de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique se trouvent

dans un appareil qui dégage de l'hydrogène. Une partie de l'hydrogène s'empare de l'oxygène des acides de l'arsenic pour former de l'eau, tandis qu'une autre partie se combine à l'arsenic :



188. C'est un gaz incolore, d'une odeur très-désagréable, se liquéfiant à 40° au-dessous de zéro, et soluble dans 5 fois son volume d'eau. Il est excessivement toxique et amène la mort à dose peu élevée. Le chimiste suédois Gehlen a succombé à l'inspiration de quelques bulles d'hydrogène arsénié.

Il est décomposé par la chaleur rouge en hydrogène et en arsenic ; dirigé dans un tube de verre dont une portion est portée au rouge, il se dédouble en hydrogène qui se dégage, et en arsenic qui se dépose dans les parties froides du tube.

Quand on l'enflamme, il brûle en produisant de l'eau et de l'anhydride arsénieux As^2O^3 . Dans la partie centrale de la flamme, qui n'a pas le contact immédiat de l'air, l'hydrogène arsénié est porté à une température assez élevée pour être dissocié en ses éléments ; l'intérieur de la flamme renferme donc de l'arsenic en vapeur qui pendant la combustion vient successivement s'oxyder à la périphérie ; mais, si l'on refroidit cette flamme, en l'écrasant à moitié avec une soucoupe de porcelaine, l'arsenic se condense et se dépose sur la porcelaine, en formant des taches brunes.

L'hydrogène arsénié, dirigé dans une solution étendue d'azotate d'argent, réduit ce sel ; il se précipite de l'argent métallique, et la solution renferme alors de l'acide arsénieux.

La production d'hydrogène arsénié par l'action de l'hydrogène naissant sur les composés oxygénés de l'arsenic, et la décomposition à la chaleur rouge de l'hydrogène arsénié en ses deux éléments, sont des réactions des plus importantes; c'est sur elles qu'est basée la recherche de l'arsenic, dont nous nous occuperons bientôt.

189. **Anhydride arsénieux** (*acide arsénieux*) As_2O_3 . — L'anhydride arsénieux, plus ordinairement appelé acide arsénieux, et connu sous les noms d'*arsenic*, *arsenic blanc*, se prépare en Silésie par le grillage, dans un courant d'air, du mispikel ou sulfo-arséniure de fer. Le minerai est grillé dans des fours spéciaux; l'arsenic s'oxyde, et les vapeurs d'anhydride arsénieux se condensent sous l'aspect d'une poudre blanche, dans une chambre divisée en compartiments. L'acide arsénieux est purifié par une sublimation, à une température élevée, dans des cylindres en fer, et se rend dans des récipients où il se condense en une masse dure, vitreuse, translucide ou même transparente.

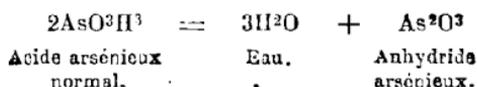
Au bout de quelque temps, cette masse devient opaque et présente l'aspect de la porcelaine, par suite d'une transposition moléculaire qui fait passer l'acide arsénieux de l'état amorphe à l'état cristallisé. L'acide devenu opaque est formé par une multitude de petits cristaux. La trituration transforme également l'acide vitreux en acide opaque.

L'acide arsénieux cristallisé spontanément ou déposé de sa solution aqueuse est en octaèdres. On l'obtient sous une autre forme cristalline, en le faisant bouillir avec de la potasse caustique jusqu'à saturation; par le refroidissement, une portion de l'anhydride arsénieux se sépare sous forme de prismes rhomboïdaux droits

(Pasteur). Une dissolution concentrée d'acide arsénieux chauffée en vase clos, laisse déposer de petits cristaux prismatiques au-dessus de 200°, puis des cristaux octaédriques seulement au-dessous de cette température (Debray). Les deux formes cristallines, étant incompatibles, l'anhydride arsénieux est dimorphe.

L'anhydride arsénieux est peu soluble dans l'eau ; la variété vitreuse est plus soluble que la variété opaque, mais, en solution dans l'eau, l'acide amorphe se convertit peu à peu en acide opaque ; aussi une solution saturée à froid d'acide vitreux dépose au bout de quelques jours de l'acide cristallisé. Une partie de celui-ci exige pour se dissoudre, à la température de 13°, 80 parties d'eau.

190. L'arsénite de potassium cristallisé a pour formule AsO^3HK^2 ; l'acide arsénieux correspondant doit donc être AsO^3H^3 , analogue à l'acide phosphoreux PhO^3H^3 . Mais cet acide arsénieux n'est pas stable ; il n'existe qu'en solution, et, si l'on veut concentrer celle-ci, il se sépare non l'acide arsénieux normal AsO^3H^3 , mais l'anhydride As^2O^3 ; en effet :



Il en est de l'acide arsénieux comme de l'acide sulfureux, qui sont des acides en solution aqueuse, mais dont on n'a pu isoler que les anhydrides.

On donne ordinairement le nom d'acide arsénieux à l'anhydride As^2O^3 ; quoique ce nom soit impropre, il est généralement adopté, car on peut admettre que la solution aqueuse renferme l'acide normal AsO^3H^3 . Aussi emploie-t-on indifféremment les deux expressions d'anhydride et d'acide arsénieux.

191. La solution d'acide arsénieux a une saveur nauséabonde et une réaction faiblement acide. Additionnée d'acide chlorhydrique et traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, elle donne un précipité de sulfure jaune d'arsenic.

Les agents oxydants, comme le chromate de potassium, le permanganate de potassium, l'acide azotique, transforment l'acide arsénieux en acide arsénique AsO^4H^3 .

Le chlore, l'iode ou le brome ajoutés à une solution d'acide arsénieux s'emparent de l'hydrogène de l'eau et mettent en liberté de l'oxygène, qui se porte sur l'acide arsénieux et le convertit en acide arsénique.

Quand on ajoute de l'iode à de l'acide arsénieux en présence d'empois d'amidon, on n'obtient de coloration bleue qu'après avoir ajouté une quantité d'iode suffisante pour faire passer tout l'acide arsénieux à l'état d'acide arsénique.

Neutralisée par l'ammoniaque, la potasse ou la soude, la solution d'acide arsénieux précipite les sels de cuivre en vert pomme (arsénite de cuivre ou vert de Scheele), et les sels d'argent en jaune serin (arsénite d'argent).

Par l'hydrogène naissant, l'acide arsénieux est réduit à l'état d'hydrogène arsénié.

192. **Acide arsénique** AsO^4H^3 . — L'acide arsénieux étant chauffé avec 4 parties d'acide azotique, d'une densité de 1,5, fournit l'acide arsénique AsO^4H^3 , qu'on obtient sous forme de fines aiguilles en concentrant la solution et séchant le résidu à 100° .

La solution de ce corps est très-acide, d'une saveur métallique désagréable ; concentrée, elle est caustique et détermine sur la peau la formation d'ulcères douloureux.

Neutralisé par l'ammoniaque, l'acide arsénique précipite l'azotate d'argent en rouge brique (arséniat d'argent), et le sulfate de cuivre en blanc bleuâtre (arséniat de cuivre).

L'hydrogène sulfuré donne avec l'acide arsénique un précipité jaune de trisulfure d'arsenic mélangé de soufre, mais seulement au bout de quelque temps d'action, et quand on chauffe la solution.

L'hydrogène naissant réduit cet acide, comme l'acide arsénieux, en le transformant en eau et hydrogène arsénié : la réaction est moins prompte et moins facile qu'avec l'acide arsénieux.

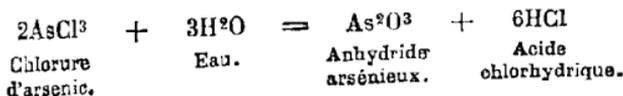
193. A l'acide arsénique (AsO^4H^3), analogue à l'acide phosphorique (PhO^4H^3), correspondent des anhydrides du même ordre, qui ont été étudiés par M. Émile Kopp.

L'acide *pyro-arsénique* ($\text{As}^2\text{O}^7\text{H}^4$) est en prismes durs et brillants, qui prennent naissance par l'action d'une chaleur de 180° à 190° sur l'acide arsénique : il régénère celui-ci en se dissolvant dans l'eau.

L'acide *méta-arsénique* ($\text{As}^2\text{O}^6\text{H}^2$) se forme quand on maintient à 200° , pendant quelques heures, l'acide pyro-arsénique.

Enfin, tous les acides arséniques chauffés au rouge donnent une masse blanche, amorphe, d'*anhydride arsénique* (As^2O^5), qu'une chaleur blanche décompose en acide arsénieux et oxygène.

194. **Chlorure d'arsenic.** — L'arsenic donne un chlorure AsCl^3 liquide, très-vénéneux, bouillant à 134° , répandant à l'air d'épaisses fumées blanches, et qu'un excès d'eau décompose en acide chlorhydrique et anhydride arsénieux :



On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sec sur de l'arsenic chauffé dans une cornue ; le chlorure distille et se rend dans le récipient. On lui fait subir une nouvelle distillation pour le purifier.

195. Sulfure d'arsenic. — On connaît trois combinaisons de soufre et d'arsenic : le *bisulfure* As^2S^2 ou *réalgar*, qui ne correspond à aucune combinaison oxygénée de l'arsenic ; le *trisulfure* ou *orpiment* As^2S^3 , correspondant à l'anhydride arsénieux ; et le *pentasulfure* As^2S^5 , correspondant à l'anhydride arsénique.

Réalgar. — Il se trouve cristallisé en prismes rhomboïdaux, obliques, rouges, dans le voisinage des volcans et dans certaines mines de Transylvanie. Il est insipide, inodore, fusible, volatil, insoluble dans l'eau, soluble dans les liqueurs alcalines. Il est peu toxique, en raison de son insolubilité. Le réalgar artificiel, qu'on prépare en fondant 75 parties d'arsenic avec 32 parties de soufre, renferme toujours 1 à 2 pour 100 d'acide arsénieux ; il est très-vénéneux.

Orpiment. — L'orpiment se trouve dans certains filons d'argent et de plomb ; on le tire surtout de la Perse et de la Chine. Il est en petites masses d'un jaune d'or, composées de lames tendres et flexibles.

L'orpiment naturel agit peu sur l'économie. Le sulfure artificiel, obtenu par la sublimation d'un mélange en proportions convenables de soufre et d'anhydride arsénieux, est très-toxique ; il contient, en effet, une forte proportion de ce dernier.

Le sulfure d'arsenic, qui se précipite par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique faible, présente la composition de l'orpiment naturel. Il est soluble dans l'ammoniaque, ce qui le distingue du sulfure d'antimoine.

Le *pentasulfure d'arsenic* As^2S^5 se forme par fusion de l'orpiment avec du soufre.

196. *Usages des composés arsenicaux.* — Un grand nombre de préparations arsenicales sont employées dans l'industrie.

L'acide arsénieux sert à l'impression des indiennes, à la purification du verre qu'il blanchit et qu'il rend plus fusible, à la préparation de l'acide arsénique et des arséniates, à l'obtention du vert de Scheele (arsénite de cuivre) et du vert de Schweinfurth (combinaison d'arsénite et d'acétate de cuivre).

L'acide arsénique est usité surtout pour la fabrication de la fuchsine ou rouge d'aniline, matière colorante qui prend naissance par l'action des oxydants sur un mélange d'aniline et de toluidine.

Le réalgar et l'orpiment sont employés dans la peinture à l'huile; ils donnent des couleurs assez belles, mais peu solides. L'orpiment, mélangé à de la chaux et de l'eau, forme une pâte qui dissout les substances cornées; les mégissiers en font usage pour le débouillage des peaux de mouton. Le même mélange est vendu comme épilatoire, sous le nom de *rusma*.

197. En médecine, les préparations usitées sont l'acide arsénieux, l'arsénite de potassium et l'arséniate de sodium.

L'acide arsénieux est prescrit dans les cas de fièvres intermittentes rebelles aux préparations de quinquina. dans l'asthme, les catarrhes chroniques des bronches. C'est le plus efficace des moyens curatifs à opposer à l'eczéma et à la lèpre vulgaire.

L'acide arsénieux s'administre en solutions à la dose de 1/3 de centigramme à un centigramme par jour: on lui préfère fréquemment la liqueur de Fowler (arsénite de potassium) ou la liqueur de Pearson (arséniate de

sodium) (voyez les sels de potassium et de sodium).

L'anhydride arsénieux, appliqué sur les tissus, agit comme escharotique; il est la base de la *poudre caustique du frère Côme*, employée dans les cas d'affections cancéreuses limitées, et dont on doit surveiller l'administration, car elle peut amener l'empoisonnement par absorption de l'acide arsénieux.

198. *Action de l'acide arsénieux sur l'organisme.* — Administré à doses médicamenteuses, l'acide arsénieux est une substance dont la tolérance s'établit assez vite, et les individus arrivent à en prendre des doses qui eussent été mortelles au début. En Styrie, les paysans des montagnes ont l'habitude de manger de l'arsenic, et plusieurs en absorbent sans inconvénient jusqu'à 20 centigrammes en une seule fois.

Sous l'influence de ce traitement, la nutrition se fait mieux; les mangeurs d'arsenic deviennent roses, frais, prennent de l'embonpoint; leur respiration est plus facile, et ils peuvent gravir sans être essouffés des hauteurs considérables. Cette action favorable de l'arsenic sur les fonctions respiratoires explique son emploi pour combattre l'asthme, et rend compte de l'usage qu'en font les montagnards de la Styrie. Les mangeurs d'arsenic ne peuvent renoncer à cette habitude, quand elle est invétérée; s'ils essayent de la perdre, ils tombent malades, maigrissent, respirent péniblement, et ne reviennent à la santé qu'en reprenant l'usage de l'arsenic.

Quand les préparations arsenicales sont absorbées fréquemment, à des intervalles plus ou moins éloignés et à doses capables de déterminer des accidents sans amener la mort immédiate, on observe des symptômes divers d'intoxication lente. Ce sont des vomissements fréquents, des douleurs générales, des hémor-

rhagies variées, puis des troubles profonds du système nerveux, des syncopes, des contractures et la paralysie qui vient précéder la mort.

Dans la forme suraiguë de l'empoisonnement arsenical, les symptômes se rapprochent de ceux du choléra asiatique, avec lequel on peut le confondre. Dans la forme subaiguë, après un ou deux jours de phénomènes graves, vomissements, douleurs à l'épigastre, coliques, on constate une amélioration passagère; mais la soif, la faiblesse et l'irrégularité du pouls, la dyspnée persistent, puis apparaît une réaction violente, la fièvre s'allume; cette réaction est de peu de durée, et la mort survient après cinq à six jours (voyez, pour plus de détails, le livre des *Empoisonnements* de M. Tardieu).

A l'autopsie, on trouve ordinairement dans l'estomac des plaques oblongues, arrondies, d'un rouge violacé, souvent gangréneuses, et ne présentant pas les caractères d'une phlegmasie véritable. Ainsi que l'a établi M. Tardieu, l'arsenic n'est pas un poison irritant; comme le phosphore, il appartient à la classe des hyposthénisants qui agissent en déprimant profondément le système nerveux.

199. *Traitement de l'empoisonnement.* — Appelé près d'un malade qui vient d'absorber de l'acide arsénieux, agent ordinaire des empoisonnements arsenicaux, le médecin doit d'abord s'efforcer d'arrêter les effets du poison qui se trouve encore dans les voies digestives. A cet effet, il faut prescrire le peroxyde de fer en gelée ou la magnésie calcinée, qui forment avec l'acide arsénieux des précipités insolubles. Après quoi, on provoque le vomissement, et l'on essaye d'amener la réaction en rappelant la chaleur à la peau par des frictions, des sinapismes. Pour faciliter l'élimination de

l'arsenic par les reins, on administre des boissons chaudes et diurétiques.

Recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement.

200. — Quand l'expert est appelé à constater l'empoisonnement par les préparations arsenicales, on met à sa disposition soit le poison lui-même, qui est ordinairement l'acide arsénieux, soit les aliments qui le renferment, soit les organes des individus empoisonnés. Tout d'abord, l'expert doit soumettre les matières suspectes à un examen attentif, et chercher le poison en nature; souvent il arrivera ainsi à isoler des grains blancs d'acide arsénieux, ou du sulfure d'arsenic, ou du vert de Scheele. Dans ce cas, comme dans celui où il aurait reçu un échantillon du poison lui-même, il procède aux essais suivants :

1^o Une pincée de la substance solide jetée sur un charbon ardent donne de légères vapeurs blanches, douées d'une odeur d'ail caractéristique.

2^o Une petite portion de la matière solide est mélangée intimement avec deux fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de sodium calciné et de charbon. On introduit ce mélange dans un tube de verre de 15 centimètres de longueur, de 1 centimètre de diamètre, fermé à un bout et étiré à cette partie de manière à n'avoir qu'un diamètre moitié moindre. Dans cette portion effilée, on introduit le mélange, que l'on recouvre d'une couche de charbon pur. On chauffe d'abord doucement cette portion du tube, de manière à dessécher la matière, et l'on enlève, au moyen d'une baguette de verre entourée de papier buvard, la vapeur d'eau qui se condense dans la partie plus large du

tube. Après quoi, la partie fermée du tube est chauffée au rouge. Si la matière suspecte est un composé arsenical, quel qu'il soit, il se forme à une petite distance de la partie chauffée un anneau noir et miroitant d'arsenic.

On fait sur cet anneau une série d'expériences, que nous indiquerons plus loin en parlant des anneaux obtenus avec l'appareil de Marsh.

201. *Destruction des matières organiques.* — Si l'examen direct des substances n'a fourni aucun renseignement, il faut y chercher le poison et, pour cela, détruire les matières organiques auxquelles il est mélangé. Plusieurs procédés ont été conseillés; on a employé l'acide sulfurique, le chlore, l'acide azotique, l'eau régale, le mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique. Pour ne pas compliquer la toxicologie de l'arsenic, nous ne rapporterons que ce dernier procédé, qui est très-avantageux et offre de plus l'avantage de s'appliquer à la recherche de tous les poisons métalliques.

On introduit les matières (résidus d'aliments, vomissements, organes coupés en morceaux) dans un ballon de verre, et l'on y ajoute un poids à peu près égal d'acide chlorhydrique pur et concentré, puis la quantité d'eau nécessaire pour que le tout fasse une bouillie claire. On chauffe doucement le mélange, et l'on y ajoute successivement des pincées de chlorate de potassium. A chaque addition, il se forme du chlore et des composés oxygénés du chlore, qui agissent sur les matières organiques, les détruisent en leur fournissant de l'oxygène et les convertissent en eau et acide carbonique. On renouvelle les additions de chlorate de potassium jusqu'à ce que la liqueur s'éclaircisse en devenant jaune et ne renferme plus en suspension que des dé-

bris de tissus décolorés. On continue à chauffer avec un petit excès de chlorate de potassium, et l'on s'arrête quand l'odeur de chlore a entièrement disparu.

Le composé arsenical est lui-même oxydé et se trouve en solution à l'état d'acide arsénique; on filtre la liqueur, on lave le résidu avec de l'eau distillée qu'on réunit au liquide filtré, et l'on concentre le tout au bain-marie.

Pour séparer l'arsenic dissous et le réunir en un composé solide et insoluble, on dirige dans la liqueur chauffée à 60° un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation, et on l'abandonne à elle-même pendant 24 heures, l'acide arsénique n'étant précipité à l'état de sulfure jaune d'arsenic que lentement et sous l'influence d'une douce chaleur. Au bout de 24 heures, si la solution sent encore fortement l'hydrogène sulfuré, il est certain que tout l'arsenic a été précipité.

Ce précipité doit être caractérisé comme sulfure d'arsenic, car il renferme du soufre et peut être mélangé de sulfures métalliques divers. A cet effet, on utilise sa propriété d'être soluble dans l'ammoniaque. On le réunit sur un petit filtre disposé dans un entonnoir dont on ferme, à l'aide d'un bouchon, l'extrémité inférieure, et l'on verse de l'ammoniaque sur le précipité; on laisse en contact l'ammoniaque et le précipité pendant quelques heures. Puis on débouche l'entonnoir, et l'on recueille dans une petite capsule de porcelaine la solution ammoniacale qui renferme le sulfure d'arsenic et peut contenir un peu de sulfure d'antimoine. Quant aux autres sulfures et au soufre libre, ils restent sur le filtre.

On évapore la solution ammoniacale au bain-marie : le résidu est formé de sulfure d'arsenic, quelquefois mélangé de traces de sulfure d'antimoine. On peut di-

rectement chauffer ce sulfure avec du charbon et du carbonate de soude dans un petit tube, comme nous l'avons dit plus haut, et obtenir des anneaux d'arsenic; mais il vaut mieux transformer le sulfure d'arsenic en acide arsénique et introduire celui-ci dans l'appareil de Marsh.

Le sulfure d'arsenic est traité dans la capsule même où il est resté après l'évaporation de l'ammoniaque, par l'acide azotique fumant exempt de chlore, et la liqueur est évaporée à siccité; le sulfure d'antimoine, s'il y en a, passe à l'état d'acide antimonique, insoluble, et le sulfure d'arsenic à l'état d'acide arsénique soluble dans l'eau. Comme le sulfure a souvent entraîné des traces de substances organiques, il faut ajouter au résidu de l'action de l'acide azotique quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pour carboniser ces substances, puis chauffer jusqu'à 150°. On laisse refroidir, on verse dans la capsule une petite quantité d'eau bouillante qui dissout l'acide arsénique, et on filtre la solution. Elle est alors limpide, débarrassée de matières étrangères et propre à la recherche du poison au moyen de l'appareil de Marsh.

202. APPAREIL DE MARSH. — En 1836, Marsh, modeste employé à l'arsenal de Londres et qui s'occupait de chimie à ses moments de loisir, découvrit les propriétés de l'hydrogène arsénié, sur lesquelles il fonda le procédé de recherche de l'arsenic, auquel son nom est justement attaché.

Rappelons les réactions capitales de l'hydrogène arsénié, que nous avons indiquées plus haut :

1° Toute liqueur renfermant de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique fournit de l'hydrogène arsénié par l'action de l'hydrogène naissant.

2° L'hydrogène arsénié se décompose à une chaleur

rouge en hydrogène et arsenic. Si l'on allume un jet de gaz hydrogène renfermant de l'hydrogène arsénié et qu'on écrase la flamme avec un corps froid, l'arsenic s'y condense en taches noires. De même, quand on chauffe un tube dans lequel passe un courant d'hydrogène arsénié, un anneau d'arsenic se condense dans la portion froide du tube.

Il suffit donc, pour obtenir de l'hydrogène arsénié et pour le convertir en taches ou en anneaux d'arsenic, d'introduire un composé oxygéné de ce métalloïde dans un flacon renfermant du zinc et de l'acide sulfurique et muni d'un tube de dégagement effilé à son extrémité. En chauffant ce tube en un point, on verra se former plus loin un anneau d'arsenic, et, en allumant le jet de gaz à l'extrémité effilée du tube, on recueillera des taches noires sur une soucoupe de porcelaine appliquée contre la flamme.

Un flacon à hydrogène muni d'un tube de dégagement est, par conséquent, l'appareil de Marsh le plus simple.

Dans la pratique, pour éviter toute cause d'erreurs, l'opération demande à être conduite avec précaution, et l'appareil de Marsh a subi diverses modifications qui, tout en respectant l'idée essentielle, ont rendu ses indications plus certaines.

203. L'appareil de Marsh se compose aujourd'hui d'un flacon à deux tubulures (fig. 39) où doit se produire l'hydrogène; l'une d'elles porte un tube à entonnoir pour l'introduction du liquide, l'autre un tube recourbé en communication avec un tube plus large, renfermant du coton destiné à arrêter les gouttelettes de liquide que pourrait entraîner un dégagement trop rapide de gaz. Ce tube est lui-même relié, à l'aide d'un bouchon, à un tube en verre vert peu fusible et qu'on a étiré à la

lampe en trois endroits, de manière à produire des étranglements ; à son extrémité, ce tube est effilé et relié par un caoutchouc à un tube à boules de Liebig, renfermant une solution d'azotate d'argent.

On introduit dans le flacon de la rognure ou de la grenaille de zinc parfaitement pur, puis, on y verse de

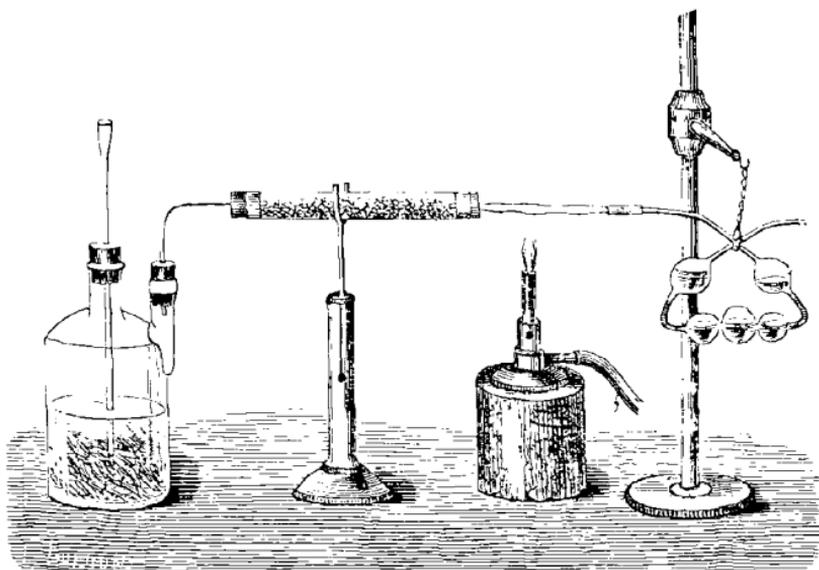


Fig. 39. — Appareil de Marsh (formation des anneaux).

l'acide sulfurique absolument pur étendu de sept fois son poids d'eau ; immédiatement, il se produit un dégagement régulier d'hydrogène. On chauffe le tube horizontal au rouge entre deux étranglements, au moyen d'une lampe à gaz, et l'on s'assure qu'il ne se dépose aucun anneau d'arsenic, ce qui prouve la pureté des réactifs employés. Cet essai préliminaire doit durer au moins une demi-heure, et il faut n'employer, pour le faire, qu'une quantité de zinc telle qu'elle se dissolvent entièrement.

La pureté des réactifs étant ainsi constatée, on introduit de nouveau du zinc dans le flacon, puis on y verse par portions successives la liqueur où l'on suppose la présence de l'acide arsénique. Dans le cas où celui-ci existe réellement, on voit se former un anneau miroirant d'arsenic, un peu en avant de la portion chauffée du tube. Dès qu'on a obtenu un anneau dans un des

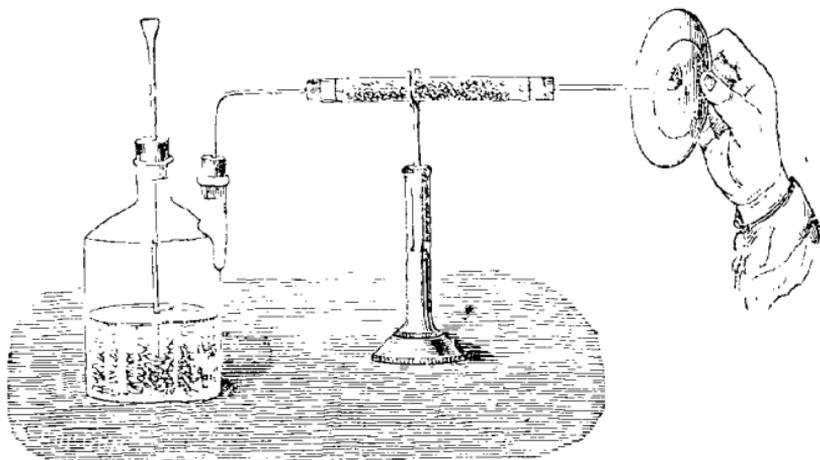


Fig. 40 — Appareil de Marsh (formation des taches).

segments du tube, on chauffe successivement les autres segments, de manière à avoir trois ou plusieurs anneaux différents, que l'on pourra ensuite séparer en coupant le tube dans les étranglements. Quant à l'hydrogène arsénié, qui, ayant passé dans le tube, a échappé à la décomposition, il arrive dans la solution d'azotate d'argent, où il se décompose en donnant de l'acide arsénieux et précipitant une portion de l'argent à l'état métallique.

Aussitôt que l'on a formé les anneaux dans le tube, on détache le tube à boules de Liebig et on allume le jet de gaz qui sort par l'extrémité effilée (fig. 40). On approche alors de cette flamme une soucoupe de por-

celaine froide, de manière à écraser la flamme ; en changeant rapidement la soucoupe de place, on la recouvre bientôt d'une série de taches arsenicales, dont on peut garnir plusieurs soucoupes.

Il ne reste plus qu'à reconnaître la nature des anneaux et des taches, à l'aide des réactions qui sont propres à l'arsenic.

204. *Caractères des anneaux et des taches.* — L'anneau d'arsenic est brillant, noir, et, comme l'arsenic est volatil, l'anneau se déplace par l'action de la chaleur et se condense dans la partie froide. Quand il se forme par la décomposition au rouge de l'hydrogène arsénié, il ne se dépose jamais dans la partie chauffée, mais un peu en avant.

L'anneau d'arsenic, soumis à l'action de la chaleur dans un courant d'air, se volatilise en s'oxydant et se convertit en acide arsénieux. Pour réaliser cette réaction, on coupe le tube où se trouve l'anneau, de manière que ce fragment de tube soit ouvert aux deux bouts, et l'on chauffe l'anneau en tenant le tube incliné. Il se forme alors à la partie supérieure un sublimé blanc, qui, vu à la loupe, paraît formé de cristaux transparents, tétraédriques, et qui n'est autre que de l'anhydride arsénieux.

On place ensuite ce tube dans un verre à expérience, on le lave avec de l'eau distillée additionnée d'un quinzième d'acide chlorhydrique, et dans la solution d'acide arsénieux ainsi obtenue, il ne reste plus qu'à constater les réactions de ce corps, dont nous rappelons les principales :

1° Par l'addition d'une solution récente et limpide d'hydrogène sulfuré, il y a immédiatement production de flocons jaunes de sulfure d'arsenic, qui se dissolvent instantanément dans l'ammoniaque.

2° La solution additionnée de sulfate de cuivre, puis de quelques gouttes d'ammoniaque, donne un précipité vert d'arsénite de cuivre (vert de Scheele).

205. On peut soumettre les anneaux à d'autres réactions, mais qu'il est plus commode d'effectuer avec les taches recueillies sur les soucoupes :

1° Les anneaux et les taches d'arsenic disparaissent presque subitement quand on les arrose d'hypochlorite de soude, dans lequel ils sont facilement solubles.

2° L'acide azotique les dissout et les convertit en acide arsénique. On opère de la manière suivante : on recueille des taches dans une petite capsule de porcelaine, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique pur, et l'on évapore à siccité; la tache disparaît et est remplacée par un résidu blanc, à peine visible, d'acide arsénique. On arrose le résidu de quelques gouttes d'ammoniaque pour le convertir en arséniate d'ammoniaque; on évapore au bain-marie l'excès d'ammoniaque; puis à ce résidu d'arséniate d'ammoniaque on ajoute quelques gouttes d'une solution neutre d'azotate d'argent. Immédiatement il se forme de l'arséniate d'argent, d'un rouge brun, caractéristique.

Enfin, on examine la solution d'azotate d'argent contenue dans le tube de Liebig où s'est rendu l'hydrogène arsénié qui a échappé à la décomposition. On la filtre pour séparer l'argent réduit, et l'on neutralise exactement la solution par l'ammoniaque, qui donne un précipité jaune d'arsénite d'argent.

206. *Taches d'antimoine.* — Une fois toutes les réactions précédentes constatées, on peut être assuré de la présence de l'arsenic. Cependant, dans certaines expertises et d'après certains modes opératoires de destruction des matières, on obtient quelquefois des taches et des anneaux ressemblant à ceux de l'arsenic

et qui présentent d'autres réactions. Ces anneaux et ces taches sont formés par de l'antimoine, car les composés oxygénés de l'antimoine se comportent en présence de l'hydrogène naissant comme les composés oxygénés de l'arsenic et donnent de l'hydrogène antimonié que la chaleur dédouble en hydrogène et en antimoine.

Il importe donc de bien connaître les caractères des taches et des anneaux d'antimoine, pour ne pas être induit en erreur, et de les distinguer des taches et des anneaux formés par l'arsenic.

Les anneaux d'antimoine ne sont pas volatils; ils se forment dans l'endroit même où le tube a été chauffé.

Les taches sont très-brillantes, légèrement bleuâtres, tandis que celles de l'arsenic sont plus ternes et d'une nuance plus jaune.

Les réactions distinctives les plus certaines sont les deux suivantes :

1° Les taches antimoniales ne se dissolvent pas dans l'hypochlorite de soude, à l'inverse des taches arsenicales qui s'y dissolvent immédiatement.

2° On chauffe la tache douteuse avec l'acide azotique concentré, on évapore à siccité, on additionne d'ammoniaque, on évapore de nouveau et l'on traite par quelques gouttes d'une solution d'azotate d'argent. Dans le cas d'une tache antimoniale, on n'observe aucune réaction; la tache arsenicale fournit, comme nous l'avons dit, une coloration rouge brique due à la formation d'arséniate d'argent.

Ces deux essais suffisent à différencier les taches d'antimoine de celles que fournit l'arsenic, mais il peut arriver que l'on obtienne, par l'appareil de Marsh, des taches ou des anneaux qui renferment tout à la fois de l'arsenic et de l'antimoine. Ce fait se présente surtout

quand on a administré, à l'individu empoisonné, de l'émétique pour favoriser les vomissements.

Il importe donc de les séparer l'un de l'autre.

207. On reconnaît tout d'abord qu'on a affaire à un mélange, parce que l'anneau ne se déplace qu'incomplètement sous l'action de la chaleur, et que les taches sont partiellement solubles dans l'hypochlorite de soude.

On arrive à séparer les deux métalloïdes en les transformant en sulfures et mettant à profit l'insolubilité du sulfure d'arsenic dans l'acide chlorhydrique. A cet effet, on chauffe légèrement le tube où l'anneau s'est produit, dans un courant d'hydrogène sulfuré qui convertit l'arsenic et l'antimoine en sulfures, puis on y adapte un tube recourbé plongé dans un peu d'eau, et l'on fait traverser le tout par un courant de gaz chlorhydrique. Le sulfure d'arsenic reste inattaqué, tandis que le sulfure d'antimoine est converti en chlorure; ce chlorure volatil est entraîné dans l'eau, où il se réunit et où l'on peut reconnaître la présence de l'antimoine à l'aide des réactions propres à ce corps.

Quant au sulfure d'arsenic resté dans le tube, on le dissout dans l'eau ammoniacale et on le transforme en acide arsénique, comme il a été dit plus haut, acide arsénique qu'on introduit de nouveau dans un appareil de Marsh.

208. Telle est la série des opérations à effectuer pour démontrer la présence de l'arsenic dans un cas d'empoisonnement et pour caractériser ce métalloïde. Afin d'éviter toute cause d'erreur, il est important non-seulement de s'être assuré de la pureté des réactifs, mais encore de faire, conjointement avec ces mêmes réactifs, une opération toute semblable sur un organe enlevé à un animal, tel qu'un foie de bœuf. Dans le cas où la

matière suspecte a donné de l'arsenic, le résultat négatif obtenu avec le foie de bœuf prouve la pureté des réactifs et la bonne conduite des opérations; aucun doute ne reste plus alors sur la présence de l'arsenic dans les substances soumises à l'analyse.

CHAPITRE XI

ANTIMOINE. — BISMUTH

Antimoine. — Hydrogène antimonié. — Oxyde d'antimoine. — Acides antimoniques. — Sulfures d'antimoine. — Kermès. — Chlorures d'antimoine. — Bismuth. — Sous-azotate de bismuth. — Relations des éléments de la famille de l'azote.

ANTIMOINE

209. L'antimoine, qui par son aspect se rapproche des métaux, présente des analogies si frappantes avec l'arsenic, qu'on ne peut séparer l'histoire de ces deux corps.

L'antimoine se rencontre quelquefois à l'état natif, mais il se trouve surtout combiné au soufre, constituant la *stibine* ou *antimoine sulfuré*, qui forme des filons dans les terrains anciens, et qu'on exploite en Angleterre, en Saxe, en Suède et en France, dans le Puy-de-Dôme, l'Ariège et le Gard. Les minerais appelés *valentinite* et *sénarmontite* sont des oxydes d'antimoine de la formule Sb^3O^3 , exploités en Algérie, dans la province de Constantine.

On extrait l'antimoine de son sulfure, en fondant celui-ci pour le séparer de sa gangue terreuse, pulvérisant le sulfure fondu, le grillant à l'air pour oxyder une partie du soufre qui se dégage à l'état de gaz sulfureux, et décomposant l'oxysulfure que laisse le grillant.

lage, par le charbon et le carbonate de sodium. L'oxysulfure est mélangé avec 15 pour 100 de charbon, arrosé d'une solution de carbonate de sodium et chauffé dans des creusets : le charbon s'empare de l'oxygène de l'oxysulfure, tandis que le soufre passe à l'état de sulfure de sodium, formant une scorie qui recouvre le bain d'antimoine fondu.

L'antimoine du commerce renferme quelques impuretés, du plomb, du soufre, de l'arsenic, dont il faut le débarrasser pour la préparation des sels usités en médecine. A cet effet, l'antimoine pulvérisé et mélangé de $\frac{1}{8}$ de son poids de carbonate de sodium et de $\frac{1}{6}$ de sulfure d'antimoine est chauffé au rouge dans un creuset. Le soufre du sulfure d'antimoine se combine à une partie de l'arsenic et des métaux étrangers, et au sodium du carbonate de sodium. Ces sulfures forment une scorie qui surnage l'antimoine fondu. Le culot d'antimoine, après refroidissement, est maintenu en fusion de nouveau et pendant deux heures avec 1 partie $\frac{1}{2}$ de carbonate de sodium, qui dissout de petites quantités de sulfures et l'arsenic restés dans l'antimoine et les fait passer dans la scorie. Enfin une troisième fusion avec un mélange de carbonate de sodium et d'azotate de potassium convertit les dernières traces d'arsenic en arséniate de sodium.

210. L'antimoine possède l'éclat métallique; il est d'un blanc bleuâtre, d'une texture lamelleuse quand il est impur. Quand il est récemment fondu, sa surface présente l'aspect de feuilles de fougère. Il est très cassant et facile à pulvériser. Sa densité est de 6,702 à 6,86. Il fond à 450° ; comme on n'a pu prendre sa densité de vapeur, son poids moléculaire est inconnu. Sa chaleur spécifique et l'analyse de ses combinaisons lui assignent le chiffre de 120 pour poids atomique. On le

représente par le symbole Sb, tiré de son nom latin *stibium*.

Inoxydable à l'air, à la température ordinaire, il s'oxyde rapidement à la température de sa fusion en répandant d'abondantes vapeurs d'oxyde d'antimoine Sb^2O^3 .

Il se combine directement au chlore, au brome, à l'iode; l'acide azotique ne le dissout pas, mais le convertit en acide méta-antimonique $Sb^2O^6H^2$.

Allié au plomb et à l'étain, il entre dans la composition de divers alliages. L'alliage pour caractères d'imprimerie renferme 20 pour 100 d'antimoine et 80 pour 100 de plomb. L'alliage d'étain pour couverts, appelé *argentan*, est formé de 85,44 d'étain et 14,50 d'antimoine.

Les théières anglaises, dites en métal *britannia*, sont fabriquées avec un alliage composé de 73,36 d'étain, 8,88 d'antimoine, 8,88 de bismuth et 8,88 de plomb.

211. Hydrogène antimonié SbH^3 . — L'hydrogène antimonié n'a jamais été obtenu pur, mais mélangé à un excès d'hydrogène. Il se produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur un alliage d'antimoine et de zinc. On lui attribue la formule SbH^3 , à cause de son analogie avec l'hydrogène arsénié. Comme ce dernier, il se produit toutes les fois qu'un composé oxygéné de l'antimoine est en présence de l'hydrogène naissant. Il est gazeux et décomposable au rouge en hydrogène et antimoine. Il brûle à l'air avec une flamme bleuâtre très-éclairante; les produits de sa combustion sont de l'eau et de l'oxyde d'antimoine Sb^2O^3 . Sa flamme, écrasée par un corps froid, comme une soucoupe de porcelaine, y dépose des taches brillantes d'antimoine. Ces réactions rapprochent l'hydrogène antimonié de l'hydrogène arsénié. Nous avons vu plus haut comment

on distingue les taches antimoniales des taches arsenicales.

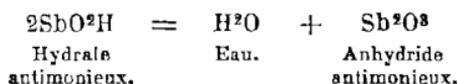
212. **Oxyde d'antimoine** (*anhydride antimonieux*) Sb^2O^3 . — Ce composé correspond à l'anhydride arsénieux As^2O^3 . Comme ce dernier, il cristallise sous deux formes distinctes, tantôt en prismes orthorhombiques, tantôt en octaèdres réguliers. On le trouve sous ces deux formes dans la nature; la première constitue la *valentinite*, et la seconde la *sénarmontite*. Ces deux minerais se trouvent dans les mêmes gisements en Algérie et sont exploités pour l'extraction de l'antimoine.

Tandis que la forme octaédrique est la plus stable pour l'acide arsénieux, c'est sous la forme prismatique que se présente l'oxyde d'antimoine obtenu par oxydation du métalloïde.

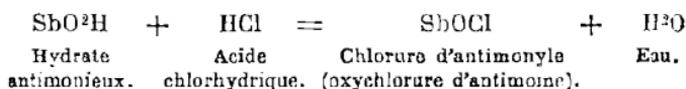
On opère cette oxydation en chauffant de l'antimoine au contact de l'air et à la température du rouge dans la moufle du fourneau de coupellation. L'antimoine se convertit en aiguilles prismatiques d'oxyde, désignées autrefois sous le nom de *fleurs argentines d'antimoine*; il se produit en même temps une petite quantité de la variété octaédrique.

Il n'existe pas d'antimonites de la formule SbO^3HM^2 correspondant aux arsénites neutres et présentant avec l'anhydride antimonieux Sb^2O^3 les mêmes relations que les arsénites avec l'anhydride arsénieux As^2O^3 ; mais quand on verse une solution froide de carbonate de sodium dans du trichlorure d'antimoine SbCl^3 , on obtient un précipité blanc d'hydrate antimonieux SbO^2H . Cet hydrate, correspondant à l'acide azoteux AzO^2H , fonctionne comme un acide faible et fournit des antimonites SbO^2M , dont la formule est analogue à celle des azotites AzO^2M .

Ces antimonites sont peu stables et se décomposent par l'ébullition de leurs solutions en précipitant de l'anhydride antimonieux Sb^2O^3 . L'hydrate SbO^2H soumis à l'ébullition avec de l'eau donne aussi de l'anhydride antimonieux :



L'hydrate antimonieux fait la double décomposition avec les acides, mais non pas à la manière des hydrates métalliques ordinaires; ce n'est pas l'antimoine qui se substitue à l'hydrogène des acides, comme le ferait un métal, mais un groupe mono-atomique SbO , appelé *antimonyle* :



L'émétique ordinaire est un tartrate double de potassium et d'antimonyle (voyez notre *Chimie organique élémentaire*, p. 249).

On connaît un sulfate d'antimonyle $SO^4 SbO^2$, un oxalate acide d'antimonyle $C^2O^4 \left\{ \begin{array}{l} SbO, \\ II, \end{array} \right.$ etc.

L'antimoine peut aussi se substituer à l'hydrogène des acides, mais il donne des sels instables.

213. **Peroxyde d'antimoine** Sb^2O^4 . — Ce corps, improprement appelé *acide antimonique*, se produit par l'action de l'air, à la chaleur rouge, sur l'oxyde d'antimoine Sb^2O^3 . Il est pulvérulent, blanc jaunâtre. Par sa constitution, il est comparable au peroxyde d'azote Az^2O^4 . Autrefois employé en médecine, il est aujourd'hui inusité.

214. **Acides antimoniques.** — En précipitant par l'eau le pentachlorure d'antimoine $SbCl_5$, on obtient un précipité blanc, insoluble, qui est l'acide antimonique SbO^4H^3 , constitué comme l'acide phosphorique PhO^4H^3 et l'acide arsénique AsO^4H^3 . Cet acide est peu stable; séché seulement à 100° , il se convertit en acide pyroantimonique $Sb^2O^7H^4$. Il ne fournit pas d'antimoniates correspondants, et par l'action des alcalis donne immédiatement des pyroantimoniates. Dans l'action de l'acide azotique concentré sur l'antimoine, il se produit l'acide diméta-antimonique $Sb^2O^6H^2$. Ces trois acides, légèrement calcinés, donnent l'anhydride Sb^2O^5 .

Ces composés ont peu d'intérêt; deux de leurs sels seulement ont reçu des applications : ce sont le méta-antimoniate acide de potassium $Sb^3O^6KH + H^2O$, et le pyroantimoniate de potassium acide $Sb^2O^7K^2H^2 + 6H^2O$.

215. Le *méta-antimoniate acide de potassium* $Sb^3O^6KH + H^2O$, que les anciens appelaient *antimoine diaphorétique lavé*, et que les formulaires désignent sous le nom très-impropre d'*oxyde blanc d'antimoine*, est encore fréquemment prescrit comme contro-stimulant dans le traitement des pneumonies. Pour l'obtenir, on mélange une partie d'antimoine en poudre et deux parties d'azotate de potassium, et on les jette par petites portions dans un creuset porté au rouge, et maintenu à cette température durant une demi-heure. On lave la masse refroidie à l'eau froide, puis à l'eau bouillante, pour enlever l'azotite de potassium et le méta-antimoniate neutre. Le résidu est une poudre blanche, qui constitue l'antimoine diaphorétique lavé.

216. Le *pyroantimoniate acide de potassium* renferme $Sb^2O^7K^2H^2 + 6H^2O$; il correspond aux pyrophosphates; on s'en sert pour caractériser les sels de sodium,

avec lesquels il donne un précipité grenu. Il est aussi appelé, mais à tort, *méta-antimoniote*.

On prépare ce réactif en calcinant une partie d'antimoine avec quatre parties d'azotate de potassium, et fondant le produit de la réaction avec son poids de carbonate de potassium; le sel blanc ainsi formé est soluble dans l'eau, et cette solution précipite les sels de sodium.

217. Sulfures d'antimoine. — Le sulfure d'antimoine naturel, appelé *trisulfure*, *antimoine gris* ou *stibine* Sb^2S^3 , séparé de sa gangue terreuse, est en masses radiées d'une structure cristalline. Il est cassant, opaque, d'un gris d'acier, d'un grand éclat métallique. Calciné au contact de l'air, il passe à l'état d'oxysulfure.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il donne du trichlorure d'antimoine et du gaz sulfhydrique :



Un courant d'hydrogène sulfuré dirigé dans une solution d'émétique donne un précipité jaune orangé de sulfure d'antimoine Sb^2S^3 , soluble dans l'acide chlorhydrique et insoluble dans l'ammoniaque; ces deux caractères le distinguent du sulfure d'arsenic.

218. Le *pentasulfure d'antimoine* Sb^2S^5 s'obtient par l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré sur une solution acide de pentachlorure.

C'est une poudre jaune orangé, qui se dissout dans les alcalis en donnant des sulfoantimoniotes, analogues aux arsénates dans lesquels l'oxygène serait remplacé par du soufre, et l'antimoine par de l'arsenic :

AsO^3K^3
Arséniate
de potassium.

SbS^3K^3
Sulfoantimoniote
de potassium.

Un de ces sulfoantimoniates est employé en médecine à la place du kermès, surtout par les médecins allemands : c'est le *sulfoantimoniate de sodium* ou *sel de Schlippe* $SbS^4Na^3 + 9H^2O$. On abandonne pendant vingt-quatre heures un mélange de 18 parties de trisulfure d'antimoine, 3 p. 25 de soufre, 20 p. 5 de carbonate de sodium, 13 parties de chaux et 20 parties d'eau; on filtre, et l'on concentre; par le refroidissement, il se sépare de beaux cristaux jaune pâle de sulfoantimoniate de sodium.

Il présente sur le kermès l'avantage d'avoir une composition constante.

219. Les *oxysulfures d'antimoine* sont des mélanges ou des combinaisons mal définies d'oxyde et de sulfure d'antimoine. Le *verre d'antimoine* obtenu par grillage à l'air du sulfure d'antimoine et fusion de l'oxysulfure est une masse brune et vitreuse. Par fusion du sulfure grillé avec du carbonate de potassium, on obtient un produit lourd, brun rouge, que les anciens appelaient *safran des métaux*. Ces deux produits sont employés dans la médecine vétérinaire, comme vermifuges et purgatifs.

220. KERMÈS. — Le kermès est un mélange d'oxyde et de sulfure d'antimoine, renfermant un peu d'antimonite et de sulfure de sodium.

On fait bouillir pendant deux heures une partie de sulfure d'antimoine précipité avec 250 parties d'eau et 22 parties et demie de carbonate de sodium.

La liqueur, étant clarifiée par le repos et décantée, est abandonnée au refroidissement lent, à l'abri de la lumière. Le kermès se dépose en beaux flocons d'un brun velouté.

Pour expliquer comment le kermès, insoluble dans l'eau, se dépose par le refroidissement d'une liqueur

limpide, il faut se rendre compte des réactions qui se passent pendant sa préparation.

Par l'ébullition du sulfure d'antimoine avec le carbonate de sodium, il se forme d'abord du sulfure de sodium et de l'oxyde d'antimoine, et il se dégage de l'acide carbonique. Une autre partie du sulfure d'antimoine se dissout dans le sulfure de sodium, tandis que l'oxyde d'antimoine se dissout dans l'excès du carbonate de sodium. La liqueur est claire, parce que la solubilité de ces corps est plus grande à chaud qu'à froid. Par le refroidissement, le sulfure et l'oxyde d'antimoine dissous se précipitent en majeure partie, et c'est ce mélange retenant, en outre, un peu d'antimonite de soude qui constitue le kermès.

Dans les eaux mères décantées, il reste une certaine quantité de trisulfure et de pentasulfure d'antimoine dissous à la faveur du sulfure de sodium. Quand on ajoute à ces eaux mères, de l'acide chlorhydrique qui décompose le sulfure de sodium, il se précipite un mélange rouge-feu de trisulfure et de pentasulfure d'antimoine; c'est ce mélange qu'on prescrit quelquefois sous le nom de *soufre doré d'antimoine*.

Le kermès est une poudre d'un brun velouté, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque. L'acide chlorhydrique en dégage de l'acide sulfhydrique et le convertit en chlorure d'antimoine.

Le kermès est journellement usité comme émétique et diaphorétique, à la dose de 5 à 20 centigrammes; à doses plus élevées, on le prescrit comme contro-stimulant dans le traitement des pneumonies aiguës.

221. Sous le nom de *cinabre d'antimoine*, on désigne un oxysulfure d'antimoine, d'une belle couleur rouge, qui est employé dans l'industrie des toiles et des papiers peints. On le prépare en ajoutant une solution

acide de chlorure d'antimoine à une solution d'hypo-sulfite de sodium en excès et faisant bouillir le mélange.

222. Chlorures d'antimoine. — Le *trichlorure d'antimoine* SbCl_3 se prépare par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure Sb^3S_3 et par distillation du produit brut. C'est une masse solide cristalline, incolore, fondant à 72° , bouillant à 222° , s'altérant à l'humidité de l'air et prenant la consistance butyreuse : de là l'ancien nom de *beurre d'antimoine*. Soluble dans l'acide chlorhydrique et dans une petite quantité d'eau, il est décomposé par un excès d'eau froide, qui précipite une poudre blanche de chlorure d'antimonyle ou oxychlorure d'antimoine SbOCl .

L'eau chaude le décompose en donnant un précipité blanc qui est un mélange du même oxychlorure SbOCl et d'oxyde Sb^2O_3 ; c'est ce mélange que l'on désigne sous le nom de *poudre d'Algaroth*. Enfin des lavages prolongés décomposent complètement l'oxychlorure et le transforment en oxyde antimonieux Sb^2O_3 .

Traité à froid par une solution de carbonate de sodium, le trichlorure d'antimoine donne l'hydrate antimonieux SbO^3H .

Le beurre d'antimoine tombé en déliquescence à l'air est liquide et sert comme caustique. Il agit avec promptitude et amène des eschares sèches et limitées : il est surtout utile pour la cautérisation des plaies étroites et sinueuses, comme celles qui proviennent de la morsure des serpents ou des animaux enragés.

La poudre d'Algaroth, autrefois employée en médecine, ne sert plus qu'à la préparation de l'émétique.

223. Le pentachlorure d'antimoine SbCl_5 , obtenu par l'action d'un courant de chlore sur le trichlorure, est un liquide jaune, fumant, que la distillation

décompose en chlore et trichlorure. Il est sans usages.

224. Les préparations antimoniales, administrées à l'intérieur, sont le kermès et l'émétique. Pour leur action sur l'économie, et la recherche de l'antimoine dans les cas d'empoisonnement (voyez *Chimie organique élémentaire*, article ÉMÉTIQUE, p. 251).

Il faut y ajouter qu'on peut aussi reconnaître les composés d'antimoine à l'aide de l'appareil de Marsh; les caractères des anneaux et des taches d'antimoine ont été indiqués précédemment (§ 206).

BISMUTH

225. Le bismuth, mentionné pour la première fois par Agricola dans les premières années du seizième siècle, se rencontre généralement à l'état natif et cristallisé dans les gisements argentifères de la Saxe et de la Bohême. Il se trouve aussi à l'état d'oxyde, de carbonate et de sulfure. Récemment, M. Ad. Carnot a découvert un gisement d'oxyde et de sulfure de bismuth en France, à Meymac, dans le département de la Corrèze.

On le sépare de sa gangue en fondant le bismuth natif à une température modérée, dans de grands tubes de fer inclinés; le métal fond et s'écoule par des orifices. Le bismuth du commerce est impur. On lui fait subir une première purification en le fondant avec de l'azotate de potassium, qui oxyde le soufre et l'arsenic; mais, pour l'avoir tout à fait débarrassé de substances étrangères, il faut le dissoudre dans l'acide azotique, précipiter la solution par l'ammoniaque, recueillir l'oxyde de bismuth mélangé de sous-azotate, et le réduire en le chauffant dans des creusets avec du

flux noir, mélange de charbon et de carbonate de potassium, que fournit la calcination de la crème de tartre en vase clos.

Le bismuth a l'apparence d'un métal; il est dur, cassant, brillant, blanc avec des reflets rougeâtres. Cristallisé par fusion, il se présente en trémies formées de rhomboèdres se rapprochant beaucoup du cube. Sa densité est de 9,8; il fond à 247°. Son poids moléculaire n'est pas connu; son poids atomique est de 210. On le représente par le symbole Bi.

Il s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode; l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ne l'attaquent que très-peu à froid; l'acide azotique le dissout énergiquement et le transforme en azotate de bismuth.

Le bismuth s'allie facilement aux métaux et communique aux alliages une grande fusibilité. L'alliage de Newton, fusible à 94°,5, est formé de 8 parties de bismuth, 5 parties de plomb et 3 parties d'étain. L'alliage de d'Arcet, fusible à 93°, renferme 2 parties de bismuth, 1 partie de plomb et 1 partie d'étain.

226. Les composés oxygénés du bismuth correspondent à ceux de l'antimoine; nous en donnerons plus loin la liste comparative. Il suffit de remarquer ici que le bismuth, par ses combinaisons oxygénées, se rapproche des métaux. Ainsi, l'hydrate bismuthéux BiO^2H , constitué comme l'hydrate antimonieux, fonctionne comme une base et jamais comme un acide. Les acides bismuthiques sont des acides faibles et peu stables.

227. SELS DE BISMUTH. — Les sels fournis par le bismuth sont analogues à ceux de l'antimoine : tantôt un atome de bismuth remplace 3 atomes d'hydrogène des acides, tantôt c'est un groupe oxygéné, le *bismu-*

thyle BiO , analogue à l'antimoinyle, qui se substitue à un atome d'hydrogène :

SbCl^3
Chlorure
d'antimoine.

SbO,Cl
Chlorure
d'antimoinyle.

BiCl^3
Chlorure
de bismuth.

BiO,Cl
Chlorure
de bismuthyle.

Quand l'atome de bismuth fonctionne comme métal en se substituant à l'hydrogène des acides, il donne des sels plus stables que ceux d'antimoine. Des sels de bismuth, nous n'avons à considérer que les azotates.

L'acide azotique dissout le bismuth, et la liqueur fournit par concentration des prismes volumineux, incolores et transparents d'*azotate neutre de bismuth*. Ce corps est formé par la substitution d'un atome de bismuth triatomique à 3 atomes d'hydrogène de 3 molécules d'acide azotique. Celui-ci étant AzO^3H , l'azotate neutre de bismuth est représenté par la formule $(\text{AzO}^3)^3\text{Bi}$; il renferme 3 molécules d'eau de cristallisation.

Ce sel est décomposé par l'eau, qui retient de l'acide azotique, et précipite une poudre blanche, insoluble, de *sous-azotate de bismuth*, ou *azotate de bismuthyle* AzO^3, BiO , appelé vulgairement *blanc de fard*. On prépare d'ordinaire ce composé en dissolvant 1 partie de bismuth dans 3 parties d'acide azotique marquant 35° Baumé, concentrant la solution aux deux tiers et la versant alors dans 40 fois son poids d'eau. On ajoute ensuite un peu d'ammoniaque étendue pour terminer la précipitation; on lave le précipité par décantation, et on le fait sécher.

Il est insoluble dans l'eau. On le prescrit fréquem-

ment en médecine, à des doses variant de 2 à 30 grammes pour combattre la diarrhée; on l'emploie aussi comme tonique dans les affections chroniques de l'estomac.

En présence de l'hydrogène sulfuré de l'intestin, il se convertit en sulfure de bismuth noir; aussi les selles des individus qui ont ingéré du sous-azotate de bismuth sont-elles colorées en noir.

Le sous-azotate de bismuth du commerce, souvent préparé avec du bismuth impur, peut renfermer du plomb et de l'arsenic; on constate la présence de ce dernier à l'aide de l'appareil de Marsh.

228. Lorsqu'on verse une solution d'azotate de bismuth (AzO^3)³Bi dans une solution de chlorure de sodium, on obtient un précipité blanc d'*oxychlorure de bismuth*, combinaison de chlorure de bismuthyle et d'hydrate bismutheux $\text{BiOCl}, \text{BiO}^2\text{H}$, employé comme fard sous le nom de *blanc de perle*.

Relations des éléments de la famille de l'azote.

229. L'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth forment une famille naturelle, dont nous avons déjà indiqué quelques relations.

L'azote présente cependant avec les autres membres de la famille moins d'analogies que ceux-ci n'en ont entre eux; il forme, pour ainsi dire, un premier groupe dans cette famille, de même que l'oxygène, gazeux comme lui, se sépare un peu du groupe si naturel formé par le soufre, le sélénium et le tellure.

Si nous considérons les combinaisons hydrogénées de ces éléments, nous voyons qu'à l'exception du bis-

muth, tous fixent 3 atomes d'hydrogène. Ils fixent de même 3 atomes de chlore, et, quoique la formule du chlorure d'azote ne soit pas absolument certaine, il est probable que ce corps renferme $AzCl^3$.

AzH^3	PhH^3	AsH^3	SbH^3	
Gaz ammoniac.	Hydrogène phosphoré.	Hydrogène arsénié.	Hydrogène antimonié.	
$AzCl^3?$	$PhCl^3$	$AsCl^3$	$SbCl^3$	$BiCl^3$
Chlorure d'azote.	Trichlorure de phosphore.	Trichlorure d'arsenic.	Trichlorure d'antimoine.	Trichlorure de bismuth.

Ces cinq éléments, fixant 3 atomes d'hydrogène ou 3 atomes de chlore, sont donc *triatomiques*.

En outre, certains d'entre eux peuvent se combiner à un plus grand nombre d'atomes de chlore ou d'autres éléments monoatomiques comme le chlore : tel est le phosphore dans le pentachlorure $PhCl^5$, l'antimoine dans le pentachlorure $SbCl^5$; on ne connaît pas de pentachlorures d'azote, d'arsenic et de bismuth; mais l'ammoniaque AzH^3 se combine à l'acide chlorhydrique pour donner le chlorure d'ammonium AzH^4Cl , à l'acide iodhydrique pour donner l'iode d'ammonium AzH^4I . Dans ces composés, l'azote, l'antimoine, le phosphore, fixant cinq éléments de même puissance de saturation que le chlore ou l'hydrogène, sont *pentatomiques*.

Il en résulte que les éléments de cette famille sont tantôt triatomiques, tantôt pentatomiques, suivant les circonstances dans lesquelles ils se trouvent. L'arsenic et le bismuth n'apparaissent comme éléments pentatomiques que dans quelques-uns de leurs dérivés oxygénés.

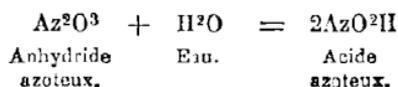
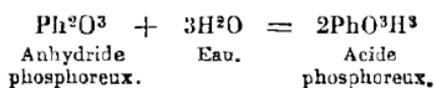
Les relations des éléments de la famille de l'azote ressortent encore de la comparaison de leurs dérivés oxygénés, comme le montre le tableau suivant :

Az^2O^3 Anhydride azoteux.	Ph^2O^3 Anhydride phosphoreux.	As^2O^3 Anhydride arsénieux.	Sb^2O^3 Anhydride antimonieux.	Bi^2O^3 Oxyde de bismuth.
»	PhO^3H^3 Acide phos- phoreux.	AsO^3H^3 Acide arsénieux dans les sels.	»	»
AzO^3H Acide azoteux.	»	»	SbO^3H Hydrate antimonieux.	BiO^3H Hydrate bismuthieux.
Az^2O^5 Anhydride azotique.	Ph^2O^5 Anhydride phosphorique.	As^2O^5 Anhydride arsénique.	Sb^2O^5 Anhydride antimonique.	Bi^2O^5 Anhydride bismuthique.
»	PhO^4H^3 Acide phosphorique.	AsO^4H^3 Acide arsénique.	SbO^4H^3 Acide antimonique.	»
»	$Ph^2O^7H^4$ Acide pyro- phosphorique.	$As^2O^7H^4$ Acide pyro- arsénique.	$Sb^2O^7H^4$ Acide pyro- antimonique.	$Bi^2O^7H^4$ Acide pyro- bismuthique.
»	$Ph^2O^6H^2$ Acide méta- phosphorique.	$As^2O^6H^2$ Acide méta- arsénique.	$Sb^2O^6H^2$ Acide méta- antimonique.	$Bi^2O^6H^2$ Acide méta- bismuthique.
AzO^3H Acide azotique.	PhO^3H Acide monométaphos- phorique.	»	»	»
Az^2O^4 Peroxyde d'azote.	»	»	Sb^2O^4 Peroxyde d'antimoine.	Bi^2O^4 Peroxyde de bismuth.

A l'inspection de ce tableau, on voit que :

1° Les anhydrides de la formule R^2O^3 (R étant un quelconque des cinq éléments) existent pour tous les métalloïdes de la famille de l'azote.

2° Ces anhydrides peuvent donner deux séries d'hydrates, suivant qu'ils se dédoublent en fixant 3 molécules ou 1 molécule d'eau :



Les hydrates de la première formule n'existent qu'avec le phosphore et l'arsenic, et encore l'acide arsénieux normal n'est connu que dans ses sels.

Quant aux autres, ils ont le caractère acide de moins en moins prononcé; l'acide azoteux est un véritable acide; l'hydrate antimonieux est tantôt un acide faible, tantôt une base faible; l'hydrate bismutheux se comporte seulement comme une base.

3° Les anhydrides de la formule R^2O^5 existent pour les cinq éléments; en fixant de l'eau, ils peuvent donner divers acides, dont la série n'est complète que pour le phosphore. De même, leur caractère acide diminue à mesure qu'on s'approche du bismuth. L'acide dimétabismuthique n'a les propriétés d'un acide qu'à un faible degré, et le bismuth, par ses réactions, est intermédiaire entre les métaux et les métalloïdes. Ceci prouve qu'il est impossible de marquer une délimitation rigoureuse entre ces deux classes de corps simples.

CHAPITRE XII

BORE. — CARBONE. — SILICIUM.

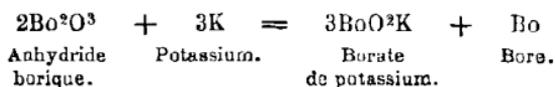
Bore. — Acide borique. — Carbone. — Diamant. — Graphite. Houille. — Charbon de bois. — Charbon animal. — Propriétés physiques des charbons. — Propriétés chimiques du carbone. — Silicium. — Acide silicique. — Classification des métalloïdes. — Atomicité.

BORE

230. Élément triatomique et se rapprochant du bismuth par ce caractère, le bore s'en éloigne par les propriétés de ses composés; il a plus d'analogies avec le silicium; mais, comme il fixe 3 atomes de chlore, tandis que l'atome de silicium en fixe 4, il ne peut être réuni à cet élément, et le bore à lui seul doit former une famille.

Le bore se trouve dans la nature combiné à l'oxygène à l'état d'acide borique. Gay-Lussac et Thénard l'ont isolé les premiers.

On l'obtient en chauffant au rouge l'anhydride borique avec le potassium :



C'est une poudre verdâtre, infusible, brûlant à l'air à une température peu élevée, en se transformant en

anhydride borique. Traité par le chlore, il s'y combine et donne le *chlorure de bore* BoCl_3 , liquide incolore, mobile, bouillant à 17° .

Le poids atomique du bore, déduit de l'analyse et de la densité de vapeur du chlorure de bore, est égal à 11; mais, ainsi que le carbone et le silicium, sa chaleur spécifique n'est pas en rapport avec ce poids atomique.

En chauffant à une très-haute température de l'anhydride borique avec de l'aluminium, MM. Wœhler et H. Deville ont obtenu un borure d'aluminium, renfermant une petite quantité de carbone combiné; ce corps avait été d'abord considéré comme du bore cristallisé, et appelé *bore adamantin*.

Ce borure d'aluminium cristallise en effet dans les mêmes formes que le diamant; il se présente en octaèdres réguliers, quelquefois incolores et plus généralement colorés en jaune brun, d'une densité de 2,68, très-réfringents, très-durs, rayant facilement le corindon et pouvant même rayer le diamant. Il ne brûle dans l'air ou dans l'oxygène qu'à une température très-élevée.

231. Acide borique BoO^3H^3 . — L'acide borique fut découvert en 1702 par Homberg. Il se trouve à l'état de sel acide de sodium (borax) dans un grand nombre de lacs et de sources minérales.

Longtemps on l'a extrait du borax des Indes; aujourd'hui, on le tire de petits lacs de la Toscane (*lagoni*). Il y est amené par des jets de vapeur, appelés *suffioni*, qui sortent des crevasses du sol, et abandonnent à l'eau froide des lagoni l'acide borique entraîné.

Pour extraire l'acide borique, on élève, autour des fissures d'où sortent les jets de vapeur, de petits murs disposés de manière à former des bassins qu'on étage les uns au-dessus des autres. L'eau de source arrivant dans un de ces bassins et recevant les vapeurs d'un des

suffioni qui lui abandonnent de l'acide borique, passe dans un second bassin où elle reçoit une nouvelle quantité d'acide borique, puis dans un troisième, et ainsi de suite jusqu'à ce que cette eau soit assez riche en acide borique pour marquer $1^{\circ},3$ à l'aréomètre de Baumé. On laisse alors reposer le liquide, on le décante et on l'évapore dans des chaudières en plomb chauffées par des suffioni trop pauvres en acide borique pour être utilisés directement.

Les lagoni de la Toscane fournissent annuellement 750,000 kilogrammes d'acide borique.

232. L'acide borique est cristallisé en paillettes d'une densité de 1,48. Il se dissout dans 35 parties d'eau à 40° , et 12 parties $1/2$ seulement à 100° . Quand sa solution est soumise à l'ébullition, les vapeurs d'eau entraînent une petite quantité d'acide borique. Cette solution colore à froid le papier bleu de tournesol en rouge vineux ; mais, saturée à l'ébullition, elle le colore en rouge vif, comme le font les acides énergiques.

L'acide borique se dissout dans l'alcool. La solution brûle avec une flamme verte. Soumis à l'action de la chaleur, il devient anhydre au rouge sombre et se prend par le refroidissement en une masse vitreuse d'anhydride borique Bo^2O^3 .

Il est déplacé des solutions de ses sels par les acides les plus faibles ; mais, à une température élevée, en raison de sa fixité, il déplace la plupart des acides.

L'acide borique est employé à la préparation du borax, dont nous parlerons en traitant des sels de sodium, de la crème de tartre soluble ou tartrate double de potassium et de boryle, dans lequel un groupe BoO , appelé *boryle*, se comporte comme l'antimonyle dans l'émétique. (Voyez *Chimie organique élémentaire*, pages 249 et 252.)

On se sert des solutions d'acide borique pour imprégner les mèches des bougies ; pendant la combustion, l'acide borique se combine aux cendres laissées par la mèche et forme avec elles une petite perle vitreuse.

CARBONE

233. Le carbone est l'élément qui se présente sous le plus d'états allotropiques différents ; ce n'est que par l'analyse de ses produits de combustion qu'on est arrivé à reconnaître l'identité chimique de ce corps, s'offrant sous tant d'aspects divers, diamant, graphite, noir de fumée, anthracite, etc.

A l'état naturel, le carbone pur constitue le diamant et le graphite. L'anthracite, le lignite et les divers charbons de terre fournis par la nature, ainsi que les charbons artificiels, sont essentiellement formés par du carbone, plus ou moins mélangé de matières étrangères.

234. DIAMANT. — Lavoisier, en brûlant du diamant dans de l'oxygène, constata le premier sa transformation en acide carbonique ; Humphry Davy montra que le diamant est du carbone pur en mesurant le volume d'acide carbonique produit.

Le diamant est transparent, d'un éclat particulier, appelé *adamantin*, inodore, insipide, ordinairement incolore, quelquefois présentant une coloration jaune ou brune. Sa densité est de 3,52 à 3,55 ; sa dureté et son pouvoir réfringent sont supérieurs à ceux de tous les autres corps. Il se rencontre disséminé dans les sables d'alluvion, à Bornéo, au Brésil, au Cap, dans l'Inde, dans la Sibérie : on le recueille par lavage de sables diamantifères.

Il cristallise naturellement en octaèdres, en cubes ou en dodécaèdres rhomboïdaux ; ordinairement, il est re-

couvert d'une croûte terreuse plus ou moins adhérente.

L'éclat du diamant est plus grand lorsqu'il est taillé, c'est-à-dire que ses facettes sont multipliées artificiellement par la taille. Les anciens ne connaissaient que les diamants bruts ; c'est seulement au milieu du xv^e siècle que la taille fut inventée par Louis de Berquem, de Bruges.

Le diamant étant le plus dur de tous les corps n'est usé que par sa propre poussière. On se procure cette poussière, appelée *égrisée*, par l'usure réciproque de certaines espèces de diamants défectueux et impropres à la taille. L'égrisée se vend 6000 fr. le kilogramme.

On pratique la taille des diamants en les maintenant contre une plate-forme tournante en fer, recouverte d'égrisée délayée dans l'huile.

Les diamants se taillent en roses ou en brillants ; le diamant taillé en rose présente à son sommet une pyramide à facettes triangulaires et une base large et plate destinée à être embrassée dans une monture pleine en or ou en argent.

La taille en brillant offre à la partie supérieure une table entourée de facettes triangulaires et de facettes à losanges. La partie inférieure est une pyramide garnie de facettes. Les brillants se montent à jour ; ils ont plus d'éclat que les roses.

En raison de leur rareté, des frais qu'exige la taille et de la perte qu'elle produit, les diamants sont d'un prix très-élevé. On les estime d'après leur poids. L'unité de poids adoptée est le *karat*, correspondant à 20 centigrammes et demi. Un diamant brut est estimé 48 fr. le karat, s'il ne dépasse pas ce poids ; au-dessus d'un karat, on estime les diamants par le carré de leur poids multiplié par 48. Ainsi un diamant brut de deux karats ou 41 centigrammes vaut 192 fr. Une fois taillés, les

diamants ont une valeur bien plus considérable et qui s'élève à 2 ou 300 fr. le karat, suivant la beauté de la pierre.

Le poids des diamants est généralement peu élevé; on n'en connaît que quelques-uns pesant plus de 100 karats (20^g,5); tels sont celui du radjah de Bornéo, qui pèse 64 grammes; le *Grand-Mogol*, qui pèse 56 grammes et est estimé 11 millions; le *Régent*, qui appartient à la France et pèse 27 grammes: il est estimé 8 millions, etc.

Comme toutes les variétés de carbone, le diamant chauffé à l'abri de l'air est infusible aux plus violents feux de forge; exposé à la température développée par une batterie de cent éléments Bunsen, il fond et se change en une matière noire ressemblant au graphite.

Chauffé à l'air, le diamant brûle vers le point de fusion de l'argent et se convertit en gaz carbonique.

235. LE GRAPHITE OU PLOMBAGINE est une variété de charbon naturel, qui cristallise en tables hexagonales. Il est opaque, d'un gris d'acier, d'un éclat métallique, gras et tendre au toucher. Il tache les doigts et laisse une trace noire sur le papier. Sa densité est comprise entre 2,14 et 2,73.

Il se trouve en amas, à une profondeur variable, dans les terrains d'ancienne formation; on exploite actuellement le gisement de Marniski, dans la Sibérie orientale.

Le charbon se dissout dans la fonte en fusion et y cristallise sous forme de graphite par le refroidissement; pour obtenir le charbon cristallisé, semblable au graphite, on dirige sur de la fonte au rouge un courant de vapeur de chlorure de carbone. Le chlore s'empare du fer et forme avec lui une combinaison volatile, et le

carbone du chlorure se dissout dans l'excès de fonte, d'où il se sépare à l'état cristallisé.

Le graphite sert à la fabrication des crayons ordinaires; on l'emploie pour vernir le plomb de chasse, enduire les objets de fer et de fonte, comme tuyaux de poêle, fourneaux, afin de les préserver de l'oxydation.

236. ANTHRACITE, HOUILLE, LIGNITE. — L'*anthracite* se présente sous l'aspect de masses noires, brillantes, compactes, renfermant 90 à 92 pour 100 de carbone pur. Il ne brûle qu'à une température élevée et sa combustion n'a lieu qu'en grande masse. Aussi est-il difficile à allumer, mais il produit une chaleur très-forte et est employé comme combustible industriel dans diverses localités.

La *houille* est un charbon de terre que l'on rencontre dans les terrains de transition et dont il existe des gisements considérables dans certaines régions.

Elle renferme des matières minérales, et fournit depuis 1 jusqu'à 10 pour 100 de cendres, suivant sa provenance. Il est inutile de rappeler les usages importants de la houille, qui sert comme combustible principal dans les foyers des machines à vapeur, et dont la distillation fournit, outre le gaz d'éclairage, des sels ammoniacaux, de la benzine, du toluène, du phénol, etc. (Voyez *Chimie organique élémentaire*, chap. XVI, p. 297 et suivantes.)

La houille paraît résulter de la carbonisation lente de végétaux enfouis profondément dans le sol; on la rencontre dans les terrains de sédiment.

Le *lignite* se rapproche de la houille; c'est un charbon fossile, qui a encore conservé la forme du végétal dont il provient. Certaines variétés de lignite sont noires, brillantes, assez dures pour être travaillées au tour et employées à la fabrication de divers petits bi-

joux ; on les désigne sous le nom de *jais*, *jayet* ou *ambre noir*.

237. Charbons artificiels. — Toutes les fois qu'on détruit une matière carbonée végétale ou animale en la soumettant à l'action d'une forte chaleur, elle laisse du charbon plus ou moins mélangé de substances étrangères ; c'est là l'origine de tous les charbons artificiels, charbon de bois ordinaire, coke, noir de fumée, noir animal. Si l'on veut se procurer du charbon artificiel pur, on a recours à la destruction de matières organiques exemptes de matières minérales ; on prépare ordinairement du carbone pur, amorphe, brillant, boursoufflé, en calcinant le sucre en vases clos, à une température rouge.

238. COKE, CHARBON DE CORNUES. — La houille étant soumise à la distillation, une partie du carbone se combine à l'hydrogène pour fournir du gaz d'éclairage et un goudron complexe. Il reste dans les cornues un charbon dur, cassant, qui constitue le coke, se présentant en masses boursoufflées, brillantes, d'un gris métallique, si la distillation a été rapide, et formant des masses volumineuses, très-compactes, si la distillation a été conduite lentement.

Le coke est d'une difficile combustion ; il ne brûle qu'en grande masse, et sa combustion doit être activée par un courant d'air. A volume égal, il donne plus de chaleur que la houille ; aussi lui est-il préféré dans diverses opérations industrielles. Comme il ne renferme que du charbon et des cendres et ne contient plus d'hydrogène, il brûle presque sans flamme et ne répand pas l'odeur désagréable de la houille.

Outre le coke, on trouve sur les parois des cornues des appareils à gaz un dépôt cohérent de charbon provenant de la décomposition partielle des carbures d'hy-

drogène qui, produits par la distillation de la houille, ont rencontré les parois chauffées au rouge des cornues. Ce charbon, appelé *charbon de cornues*, est à peu près chimiquement pur. Il est noir, brillant, presque aussi dur que le diamant, et se travaille avec facilité. On le taille en prismes ou en cylindres qui forment les pôles positifs des piles de Bunsen; on en fait également des creusets complètement infusibles.

239. CHARBON DE BOIS, NOIR DE FUMÉE. — Le bois renferme du carbone uni à l'oxygène et à l'hydrogène, et des matières minérales. Quand il est brûlé au contact de l'air, les matières minérales restent seules : ce sont les cendres. Si l'on empêche l'accès de l'air, l'hydrogène et l'oxygène se dégagent en partie à l'état d'eau, en partie combinés au charbon pour donner des produits volatils, acide carbonique, oxyde de carbone, carbures d'hydrogène, acide acétique, esprit de bois; mais la plus grande partie du charbon reste après la calcination, conservant encore la forme du bois qui l'a fourni.

On carbonise le bois dans les forêts en disposant les bûches en meules, recouvertes de feuilles, de débris de végétaux, puis d'une couche de terre ou de gazon.

Au centre de la meule, on laisse une ouverture descendant jusqu'au sol et faisant l'office de cheminée, et l'on ménage à la partie inférieure des événements, de manière qu'il puisse s'établir un courant d'air suffisant pour la combustion.

On allume la meule en jetant du bois enflammé dans la cheminée; aussitôt que la flamme sort par cette ouverture, on la recouvre d'une plaque de gazon et on ouvre des événements sur le côté pour donner cours aux produits de la combustion. Quand par les événements il arrive une flamme claire et transparente, on les ferme

avec de la terre, et on en ouvre de nouveaux. L'opération continue ainsi jusqu'à ce que toute la masse soit incandescente. Il faut alors recouvrir entièrement la meule de terre pour arrêter la combustion et éteindre le charbon.

Ce procédé fournit en charbon 18 à 20 pour 100 du poids du bois employé.

On peut aussi opérer la carbonisation dans de grands cylindres en tôle chauffés; les frais de main-d'œuvre sont plus considérables, et le charbon étant plus poreux est de qualité inférieure, mais on retire plus de charbon pour une même quantité de bois, et on recueille en outre les produits de la distillation, qui consistent en alcool méthylique impur et en acide acétique.

Le charbon de bois bien préparé est dur, compacte, sonore, d'une cassure brillante; les parties incomplètement carbonisées ou *fumerons* ont une couleur terne et donnent de la fumée en brûlant.

240. Le noir de fumée est le charbon léger, très-fin, qu'on obtient en condensant la fumée fournie par la combustion incomplète des matières résineuses ou grasses; il est impur, renferme des cendres et des substances huileuses et résineuses. Il sert à la peinture en bâtiments et à la fabrication des encres d'imprimerie.

241. CHARBON ANIMAL. — C'est un mélange de charbon, de phosphate et de carbonate de chaux provenant de la calcination des os en vases clos; il est très-impur et renferme 70 à 80 pour 100 de matières minérales.

242. *Propriétés physiques des charbons.* — Les charbons, grâce à leur porosité, possèdent la propriété d'absorber les gaz, surtout quand ils viennent d'être calcinés. Si l'on éteint un morceau de charbon incan-

descent dans le mercure et qu'on l'introduise dans une cloche pleine de gaz ammoniac renversée sur le mercure, le gaz sera entièrement absorbé en quelques minutes, et le mercure remontera dans la cloche. Le charbon retient énergiquement les gaz absorbés ; il ne les perd qu'à 100 ou 150° ou dans le vide. Les gaz sont d'autant plus facilement absorbés qu'ils sont plus solubles dans l'eau : ainsi un volume de charbon de bois absorbe 90 volumes de gaz ammoniac, 85 de gaz chlorhydrique et 55 de gaz sulfhydrique.

Le pouvoir absorbant du charbon dépend de sa porosité : aussi le charbon de bois l'a-t-il au plus haut degré, tandis que l'anhracite, la plombagine, le coke ne le possèdent que faiblement.

Les propriétés absorbantes du charbon, signalées par Fontana, le font employer comme désinfectant ; c'est Lowitz, chimiste russe, qui, le premier, l'employa pour désinfecter les eaux. Une eau croupie, chargée de gaz infects, perd son odeur désagréable par la filtration sur le charbon de bois qui, en raison de cette propriété, est employé dans la construction des filtres

Le charbon est également un antiputride ; non-seulement il enlève l'odeur des viandes qui ont subi un commencement d'altération, mais encore il empêche et arrête la putréfaction. M. Stenhouse admet que les miasmes putrides sont oxydés dans les pores du charbon par la grande quantité d'oxygène qui s'y trouve condensé, et qu'ils sont ainsi transformés en produits inoffensifs et inodores.

Le charbon absorbe aussi les matières colorantes d'un grand nombre de liquides végétaux et animaux ainsi que l'avait vu Lowitz. Figuier a constaté que cette propriété appartient surtout au charbon animal. Une solution de cochenille filtrée sur du charbon animal

passé incolore; mais la matière colorante est simplement retenue, sans qu'il y ait de combinaison. Si l'on reprend le charbon animal par une solution alcaline, celle-ci s'empare de la matière colorante, l'enlève au charbon et devient d'un beau rouge.

On consomme de grandes quantités de noir animal dans l'industrie pour la décoloration des sirops de sucre. Les résidus des raffineries sont employés comme engrais; ils sont utiles à la végétation en raison des phosphates et des matières azotées qu'ils renferment.

Quand le charbon animal a absorbé une certaine quantité de matière colorante, il peut être revivifié par une nouvelle calcination qui détruit la substance organique.

243. *Propriétés chimiques du carbone.* — Quelle que soit son origine, le carbone présente toujours les mêmes propriétés chimiques. Chauffé au contact de l'air, il se convertit en gaz carbonique CO_2 si l'oxygène est en excès, et en oxyde de carbone CO si l'oxygène est en quantité insuffisante.

Toutes les variétés du carbone sont fixes et infusibles.

A la température rouge, le carbone se combine au soufre et donne le sulfure de carbone CS_2 .

Mélangé avec un alcali, il absorbe au rouge l'azote pour se convertir en cyanure.

Enfin, quand on produit l'arc voltaïque entre deux pointes de charbon pur, dans une atmosphère d'hydrogène, il y a combinaison directe du carbone et de l'hydrogène, et production d'un carbure d'hydrogène gazeux, l'acétylène C^2H^2 (Berthelot).

Le carbone ne s'unit pas directement aux autres éléments. Avec un grand nombre de corps oxygénés, il agit en leur enlevant tout ou partie de leur oxygène;

nous avons vu que l'acide sulfurique chauffé avec du charbon le convertit en gaz carbonique et passe lui-même à l'état de gaz sulfureux.

L'acide phosphorique, l'acide arsénieux, les oxydes d'antimoine, de bismuth, chauffés avec le charbon, sont réduits en phosphore, arsenic, antimoine, bismuth. De toutes les combinaisons oxygénées des métalloïdes, il n'y a que l'anhydride borique et la silice qui soient inattaquables par le charbon.

L'eau dirigée sur du charbon chauffé au rouge est décomposée; il se dégage un mélange d'hydrogène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

244. *Poids atomique du carbone.* — Le poids moléculaire du carbone n'est pas connu. Son poids atomique déduit de l'analyse des composés carbonés dont on a déterminé la densité de vapeur, est égal à 12.

Le carbone, comme le bore et le silicium, fait exception à la loi de Dulong et Petit. Les chaleurs spécifiques de ces éléments n'ont aucune relation avec les poids atomiques déduits des considérations chimiques, qui sont plus certaines.

Cette différence entre les poids atomiques fournis par l'analyse des molécules carbonées volatiles et ceux auxquels conduisent les chaleurs spécifiques vient de ce que la loi de Dulong et Petit ne s'applique qu'aux chaleurs spécifiques déterminées à des températures également éloignées du point de fusion des corps. Or le bore, le silicium, le carbone, ayant un point de fusion si élevé que nous ne sommes pas arrivés à les fondre, leurs chaleurs spécifiques ne sont pas prises dans des conditions comparables à celles des autres éléments.

Si l'on détermine la chaleur spécifique du carbone à 500° et à 800°, on voit qu'elle va en augmentant et

qu'elle tend de plus en plus à se rapprocher du chiffre théorique.

245. Dans les livres classiques, on décrit d'ordinaire avec le carbone quelques-uns de ses composés : oxyde et sulfure de carbone, acide carbonique, hydrure de méthyle, cyanogène, etc. Comme il n'y a pas de raison de les séparer des autres composés du carbone, dont l'ensemble constitue la chimie organique, nous les étudions avec celle-ci. (Voyez *Chimie organique élémentaire*.)

SILICIUM

246. Le silicium est très-répandu dans la nature, à l'état de combinaison oxygénée, la silice ou acide silicique, qui est tantôt libre, tantôt combiné avec les bases pour constituer les silicates.

Le silicium se présente, comme le carbone, sous divers états allotropiques; il est amorphe, graphitoïde ou cristallisé en octaèdres comme le diamant.

Le silicium a été découvert par Berzélius, qui l'obtint à l'état amorphe; pour le préparer, on chauffe au rouge le fluorure double de silicium et de potassium avec un excès de ce dernier métal; il se forme du fluorure de potassium que l'on enlève par des lavages à l'eau, et le silicium mis en liberté reste à l'état pulvérulent.

Si l'on chauffe le fluorure double de silicium et de potassium avec un excès d'aluminium, le silicium mis en liberté se dissout dans l'aluminium en excès et y cristallise par le refroidissement. Le culot d'aluminium mélangé de silicium graphitoïde est traité successivement par l'acide chlorhydrique bouillant et par l'acide fluorhydrique, qui dissolvent tout le métal et lais-

sent des lames hexagonales de silicium graphitoïde (H. Sainte-Claire Deville).

Enfin, en réduisant le fluorure double de potassium et de silicium par un mélange de zinc et de sodium, le silicium mis en liberté se dissout dans le zinc et s'en sépare en cristaux d'un gris d'acier, octaédriques comme le carbone cristallisé, doués de l'éclat métallique; on les isole en dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique.

Le poids atomique du silicium, déduit de l'analyse et de la densité de vapeur du chlorure de silicium, est de 28 (Gaudin). Son symbole est Si.

Le silicium amorphe brûle dans l'oxygène sec et se convertit en silice. Les deux modifications cristallisées sont incombustibles et peuvent être chauffées au rouge blanc dans l'oxygène pur, sans s'oxyder.

Le silicium est presque inattaquable par les acides; au rouge sombre, le gaz chlorhydrique le transforme en chloro-hydrure ou chlorhydrine SiCl^3H ; le chlore au rouge naissant s'y combine et donne le chlorure SiCl^4 .

247. Chlorures de silicium. — On en connaît deux, la *chlorhydrine* ou *chlorhydrure* SiCl^3H , et le *tétrachlorure de silicium* SiCl^4 . La *chlorhydrine* SiCl^3H , appelée aussi *silici-chloroforme*, à cause de son analogie de composition avec le chloroforme CCl^3H , a été signalée pour la première fois par M. Wœhler. MM. Friedel et Ladenburg l'ont obtenue à l'état de pureté, en ont décrit les propriétés et ont fixé sa formule.

C'est un liquide, bouillant à 34° , que l'eau décompose en acide chlorhydrique et silice.

Le *tétrachlorure de silicium* SiCl^4 peut s'obtenir par l'action du chlore sur le silicium chauffé au rouge

naissant, mais on le prépare plus facilement au moyen de la silice. On mélange intimement de la silice gélatineuse et du charbon, on calcine, puis on chauffe au rouge dans un courant de chlore sec; on recueille le liquide dans des ballons fortement refroidis.

C'est un liquide incolore, bouillant à 50°, d'une densité de 1,52, que l'eau décompose comme la chlorhydrine SiCl^3H , en silice et acide chlorhydrique.

248. A ce chlorure SiCl^4 correspond le gaz hydrogène silicié SiH^4 ; préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de magnésium, il est mélangé d'un excès d'hydrogène et s'enflamme spontanément à l'air (Buff et Wœhler). Il a été obtenu à l'état de pureté et analysé par MM. Friedel et Ladenburg. D'après ces chimistes, l'hydrogène silicié n'est spontanément inflammable que sous une pression réduite.

249. **Silice** (*acide silicique, anhydride silicique*) SiO^2 . — La combinaison oxygénée du silicium, la silice, est une des matières les plus répandues à la surface du globe, soit libre, soit en combinaison, formant les silicates d'aluminium ou argiles, les silicates doubles de potassium, aluminium, calcium, etc.

Elle se présente tantôt à l'état cristallisé, tantôt à l'état amorphe, offrant les aspects les plus variés.

Cristallisée, elle constitue le quartz, dont il existe diverses sortes. Le quartz transparent et incolore, ou *cristal de roche*, est de la silice parfaitement pure. Sa forme générale est celle d'un prisme à six pans surmonté par une pyramide à six faces. Sa densité est de 2,6; il est assez dur pour rayer le verre; il possède la double réfraction et le pouvoir rotatoire.

Diverses variétés de quartz sont colorées; tels sont le quartz améthyste, qui est violet, le quartz enfumé, etc.

Les grès, la pierre à fusil ou silex pyromaque, les

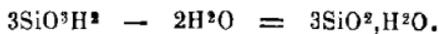
agates, les calcédoines, sont constitués par de la silice amorphe.

On trouve, en outre, dans la nature, divers minéraux formés de silice hydratée; tels sont l'opale, l'hydrophane, la geysérite.

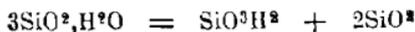
On obtient, dans les laboratoires, l'anhydride silicique pur et amorphe en fondant 4 parties de carbonate de sodium et une partie de sable siliceux; on reprend par l'eau bouillante le silicate de sodium formé, et l'on précipite la solution par l'acide chlorhydrique. Il se sépare de la silice hydratée à l'état d'une masse gélatineuse; on évapore le tout à siccité, on chauffe à 100°, et le résidu insoluble de silice anhydre est lavé avec de l'eau bouillante. Après dessiccation, elle constitue une poudre blanche, amorphe.

Il existe plusieurs hydrates de silice ou acides siliciques; l'un d'eux, qui représente l'acide silicique normal, SiO^3H^2 , se produit dans la décomposition de l'éther silicique par l'air humide; il est en masses dures et vitreuses.

Les autres hydrates de silice représentent des acides polysiliciques, résultant de l'union de plusieurs molécules de l'acide normal SiO^3H^2 , avec élimination d'un certain nombre de molécules d'eau; ainsi, la silice gélatineuse simplement desséchée dans le vide renferme $3\text{SiO}^3, \text{H}^2\text{O}$. Elle est formée par l'union de 3 molécules d'acide silicique normal SiO^3H^2 avec élimination de 2 molécules d'eau :



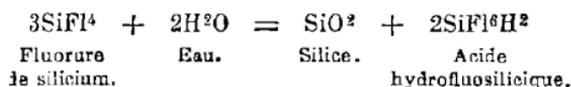
On peut la considérer comme formée par l'union d'une molécule d'acide silicique normal SiO^3H^2 et de deux molécules de silice anhydre SiO^2 :



250. Toutes les variétés de silice sont infusibles au feu de forge, irréductibles par le charbon et par les métaux, inattaquables par les acides, excepté par l'acide fluorhydrique. Toutes se combinent aux alcalis ou décomposent les carbonates alcalins, à la température rouge, pour se transformer en silicates.

Les solutions alcalines dissolvent facilement les hydrates siliciques, plus difficilement la silice anhydre, et paraissent à peine agir sur la silice cristallisée.

251. **Fluorure de silicium**, SiF_4 . — On traite dans un ballon de verre un mélange de quartz pulvérisé et de fluorure de calcium par l'acide sulfurique concentré. Il se dégage un gaz incolore, le fluorure de silicium SiF_4 , dont la seule réaction intéressante est de se décomposer par l'eau en silice gélatineuse et en hydrofluorure de silicium SiF_6H_2 , qui, se comportant comme un acide, est désigné sous le nom d'*acide hydrofluosilicique* :



On le prépare en dirigeant un courant de fluorure de silicium dans l'eau : pour que la silice gélatineuse, qui se produit en même temps, n'obstrue pas le tube de dégagement, on fait plonger celui-ci dans du mercure, de telle sorte que le fluorure de silicium ne se décompose au contact de l'eau qu'après avoir traversé le mercure (fig. 41).

Quand le liquide est pris en masse par la formation de silice gélatineuse, on jette la gelée sur un linge, et l'on recueille le liquide, qui est une solution d'acide hydrofluosilicique. La composition de ce corps n'a pu être déterminée que par l'analyse de ses sels, car, par

la concentration de sa solution, il se décompose en silice et en fluorure de silicium.

Sa solution est employée dans l'analyse, parce qu'elle donne, dans les sels de potassium, un précipité gélatineux d'hydrofluosilicate de potasse ou fluorure double de silicium et de potassium.

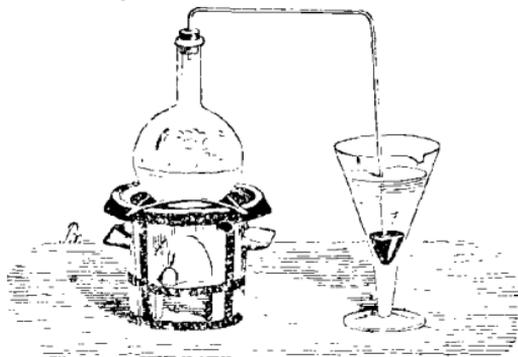


Fig. 41. — Préparation de l'acide hydrofluosilicique.

252. RELATIONS DU CARBONE ET DU SILICIUM. — L'existence d'un fluorure de bore BoFl^3 , d'un acide hydrofluoborique, les analogies de l'acide borique avec l'acide silicique, l'existence des polyborates et des polysilicates ont longtemps rapproché le bore du silicium; mais, ainsi que nous l'avons dit, ces deux éléments ne peuvent être réunis dans une même famille, car leur puissance de saturation est différente; le bore ne se combinant qu'à 3 atomes de chlore, est triatomique, tandis que le silicium fixe 4 éléments monoatomiques, comme le montrent ses combinaisons.

C'est entre le carbone et le silicium que les analogies sont étroites. Ils se présentent sous les mêmes états allotropiques; ils fournissent le même ordre de combinaisons, et ils peuvent être représentés par les

mêmes formules générales; il suffit de jeter un coup d'œil sur le tableau suivant :

CH_4 Hydrogène carboné.	SiH_4 Hydrogène silicié.
CCl_4 Chlorure de carbone.	SiCl_4 Chlorure de silicium.
CCl_3H Chloroforme.	SiCl_3H Chlorhydrine silicique.
CO_2 Anhydride carbonique.	SiO_2 Anhydride silicique.
CS_2 Sulfure de carbone.	SiS_2 Sulfure de silicium.

C'est surtout par les beaux travaux de M. Friedel sur le silicium que ces analogies, soupçonnées depuis longtemps, ont été mises hors de doute. Ce savant chimiste a montré que le silicium peut remplacer le carbone dans certaines combinaisons, et qu'il fournit des dérivés aussi complexes que ceux de la chimie organique.

Bien entendu que ces relations n'impliquent pas la ressemblance des propriétés physiques; de même que nous avons rapproché l'anhydride azoteux, corps instable, de l'anhydride antimonieux, de même l'analogie des formules et du rôle chimique nous permet de rapprocher le gaz carbonique de la silice infusible.

253. A la famille du carbone et du silicium, on pourrait rattacher, quoique d'une manière moins étroite, l'étain, qui, par certaines de ses combinaisons, se rap-

proche du silicium. Effectivement, l'étain fournit un acide stannique, un anhydride stannique, un chlorure que l'on peut comparer aux dérivés correspondants du silicium.

SiCl_4	SnCl_4
Chlorure de silicium.	Chlorure stannique.
SiO_2	SnO_2
Anhydride silicique.	Bioxyde d'étain (anhydride stannique).
SiO^2H^2	SnO^2H^2
Acide silicique.	Acide stannique

De plus, il existe des hydrates stanniques correspondant aux hydrates siliciques et dérivant de l'union de plusieurs molécules d'acide stannique avec élimination d'un certain nombre de molécules d'eau; tel est l'acide métastannique $\text{Sn}^5\text{O}^{11}\text{H}^2$, représentant 5 molécules d'acide stannique moins 4 molécules d'eau. Enfin les stannates et les polystannates ont beaucoup de ressemblance avec les silicates et les polysilicates.

Ces diverses considérations nous avaient engagé, dans la première édition de ce livre, à étudier l'étain après le silicium. Mais, d'autre part, l'étain présente toutes les propriétés physiques qui caractérisent les métaux proprement dits; et surtout il forme avec l'oxygène un oxyde, l'oxyde stanneux SnO , dont l'hydrate SnO^2H se comporte comme une véritable base, faisant la double décomposition avec les acides pour fournir des sels.

L'étain est donc un corps intermédiaire entre les métaux et les métalloïdes; mais ce caractère de fournir un hydrate basique nous paraît plus important et

nous détermine aujourd'hui à l'étudier avec les métaux.

CLASSIFICATION DES MÉTALLOIDES

254. D'après les relations que nous avons constatées entre les métalloïdes, nous pouvons les classer en familles naturelles, en remarquant que dans chaque famille il est certains éléments qui présentent plus d'analogies entre eux qu'avec leurs congénères et constituent, pour ainsi dire, des sous-familles ou des groupes. Nous l'indiquons en séparant les groupes par des traits :

- | | | |
|--------------------------|---|--|
| 1 ^{re} famille. | — | Hydrogène. — Chlore, Brome, Iode. — Fluor. |
| 2 ^e | — | Oxygène. — Soufre, Sélénium, Tellure. |
| 3 ^e | — | Azote. — Phosphore, Arsenic, Antimoine. — Bismuth. |
| 4 ^e | — | Bore. |
| 5 ^e | — | Carbone, Silicium. |

255. ATOMICITÉ. — Les éléments de chacune de ces familles, en se combinant à l'hydrogène, en fixent un nombre d'atomes différent, ClH , OH^2 , AzH^3 , CH^4 ; ils présentent donc vis-à-vis de l'hydrogène une puissance de combinaison différente, appelée *atomicité*, et on exprime cette différence d'atomicité en disant qu'ils sont monoatomiques, diatomiques, triatomiques, tétratomiques, suivant que leur atome fixe 1, 2, 3 ou 4 atomes d'hydrogène.

Puisque dans l'acide chlorhydrique un atome de chlore se fixe à un atome d'hydrogène, ces deux éléments se saturent réciproquement, ils s'équivalent, ils sont l'un et l'autre monoatomiques. Par conséquent, la puissance de saturation d'un élément pourra aussi bien se déduire de ses combinaisons avec le chlore,

comme le montrent les composés suivants : BrCl chlorure de brome, OCl^2 anhydride hypochloreux, PhCl^3 trichlorure de phosphore, SiCl^4 tétrachlorure de silicium.

L'atomicité d'un élément n'est pas absolue; de l'examen d'une de ses combinaisons, on ne peut impliquer qu'il se combine aux autres éléments avec la même puissance de saturation. Ainsi le bore ne s'unit pas à l'hydrogène, et son atomicité est déduite du trichlorure de bore BoCl^3 , qui le montre comme un élément triatomique.

De même, le phosphore ne se combine pas à plus de trois atomes d'hydrogène; c'est ainsi que l'hydrogène phosphoré PhH^3 , dans lequel le phosphore est triatomique, ne peut fixer d'autres atomes d'hydrogène. Mais le phosphore donne deux chlorures PhCl^3 , PhCl^5 , et l'on voit, d'après la formule du pentachlorure, que vis-à-vis du chlore, le phosphore fonctionne comme élément pentatomique. Dans le trichlorure de phosphore, il n'est pas saturé et peut s'unir soit à deux atomes de chlore monoatomique pour donner du pentachlorure PhCl^5 ; soit à un atome d'oxygène diatomique, ce qui fournit l'oxychlorure de phosphore PhCl^3O .

De même, relativement à l'hydrogène, le phosphore est saturé dans PhH^3 ; mais il peut épuiser sa puissance de combinaison vis-à-vis d'autres éléments. C'est ainsi que l'hydrogène phosphoré s'unit à l'acide iodhydrique et donne l'iodure de phosphonium PhH^4I , dans lequel le phosphore est pentatomique.

Certains éléments peuvent donc manifester deux puissances de combinaison différentes : l'azote, l'arsenic, le phosphore, l'antimoine, sont triatomiques et pentatomiques suivant les éléments avec lesquels ils

sont en rapport et suivant les conditions de la réaction : ils ne présentent jamais une autre atomicité.

L'oxygène et les éléments de sa famille ne sont que diatomiques ; dans quelques combinaisons peu stables, ils fonctionnent cependant comme tétratomiques.

Le bore est seulement triatomique. Le carbone, le silicium, sont diatomiques et tétratomiques ; ainsi le carbone est diatomique dans l'oxyde de carbone CO, et tétratomique dans l'acide carbonique CO².

L'atomicité d'un élément est donc la puissance de combinaison qu'il présente vis-à-vis des autres éléments, puissance de combinaison que l'on mesure par les composés qu'il fournit avec les éléments monoatomiques, hydrogène, chlore, brome ou iode.

Dans l'écriture chimique, on se sert souvent de traits ou de chiffres romains pour indiquer l'atomicité des éléments :

Cl ⁱ	Chlore,	monoatomique.
O ⁱⁱ	Oxygène,	diatomique.
Bo ⁱⁱⁱ	Bore,	triatomique.
Si ^{iv}	Silicium,	tétratomique.
Ph ^v	Phosphore,	pentatomique.

256. La connaissance de l'atomicité des éléments nous permet d'entrer dans une étude qu'on avait jusqu'alors considérée comme inabordable, la position relative des éléments dans une molécule. Déterminer cette position relative, c'est établir ce qu'on appelle une *formule de constitution*. Dans l'acide chlorhydrique HCl, il est évident que l'atome d'hydrogène est uni au chlore, et toutes les combinaisons analogues, formées par deux éléments monoatomiques, BrCl chlorure de brome, AgI iodure d'argent, KBr bromure de potassium, appartiennent au même type que l'acide chlorhydrique.

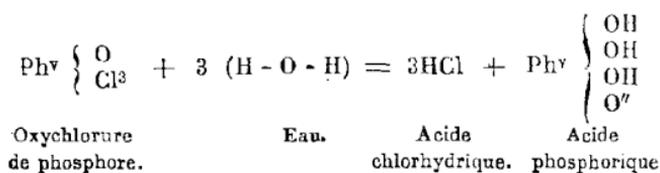
Dans l'eau H^2O , les deux atomes d'hydrogène ne peuvent pas être unis l'un à l'autre, car ils n'auraient plus de puissance de combinaison; ils sont donc réunis dans la même molécule par l'intermédiaire de l'oxygène auquel ils sont l'un et l'autre combinés. La formule de constitution de l'eau $H-O-H$ exprime ce mode d'union. De même, dans l'acide hypochloreux $HClO$, le chlore et l'hydrogène ne sont pas unis directement, car ils donneraient de l'acide chlorhydrique, corps saturé qui ne fixerait pas de l'oxygène; mais ils sont l'un et l'autre unis à cet atome d'oxygène, qui se sature par un atome d'hydrogène et par un atome de chlore; la constitution de l'acide hypochloreux est donnée par la formule $H-O-Cl$. L'acide hypochloreux est donc constitué comme l'eau et appartient au même type que celle-ci.

Puisqu'un atome diatomique comme l'oxygène se sature en fixant 2 atomes monoatomiques, il peut également se saturer en se substituant à ces 2 atomes dans une molécule. Ainsi, dans le perchlorure de phosphore $PhCl^5$, le phosphore est saturé par 5 atomes de chlore; il est également saturé dans l'oxychlorure de phosphore $PhOCl^3$, où un atome d'oxygène diatomique a remplacé 2 atomes de chlore, et l'oxygène a lui-même sa puissance de combinaison satisfaite, puisqu'il est uni au phosphore à la place de 2 atomes de chlore. La formule de constitution de l'oxychlorure de phosphore $Ph \begin{cases} O'' \\ Cl^3 \end{cases}$ montre comment sont disposés les atomes d'oxygène et de chlore dans la molécule, où ils ne sont pas unis entre eux, mais fixés à l'atome de phosphore pentatomique.

Ce sont là des formules de constitution simples dans lesquelles un seul élément fixe tous les autres; il en est de plus complexes. Déterminons en effet la formule

de l'acide phosphorique PhO^4H^3 , sachant que l'atomicité maximum du phosphore est égale à 5 : comment y sont unis 4 atomes diatomiques et 3 atomes monoatomiques ?

Nous y arrivons en rappelant la formule H-O-H de l'eau, celle de l'oxychlorure de phosphore $\text{Ph}^v \begin{cases} \text{O} \\ \text{Cl}^3 \end{cases}$ et la transformation de l'oxychlorure de phosphore en acide phosphorique par l'action de 3 molécules d'eau. Dans cette transformation, chacun des 3 atomes de chlore enlève un atome d'hydrogène à chacune des 3 molécules d'eau pour former de l'acide chlorhydrique, et la molécule d'eau H-O-H, en perdant un atome d'hydrogène, laisse un groupe d'éléments O-H, incomplet, non saturé, monoatomique, puisqu'il reste vacante une place qu'occupait un atome d'hydrogène. Ce groupe d'éléments, groupe monoatomique, vient prendre dans l'oxychlorure de phosphore la place d'un atome de chlore, ce qui nous donne la formule de constitution de l'acide phosphorique :



La formule $\text{Ph}^v \begin{cases} \text{O}'' \\ (\text{OH})^3 \end{cases}$ analogue à celle de l'oxychlorure de phosphore, montre que dans l'acide phosphorique le phosphore pentatomique est saturé par 3 groupes OH' monoatomiques et par un atome d'oxygène diatomique.

Nous en concluons que les éléments se saturent

non-seulement par d'autres éléments, mais encore par des groupes, des radicaux d'atomicités diverses, déterminées par la non-saturation des corps contenus dans ces groupes. La monoatomicité du groupe OH est due à ce que l'élément diatomique O n'y est qu'à moitié saturé.

); Nous ne pouvions passer sous silence les formules de constitution, conséquence immédiate de l'atomicité, et qui sont un des progrès les plus récents de la science. Néanmoins, nous n'aurons à en faire qu'un usage restreint dans ce livre. Dans l'enseignement élémentaire de la chimie minérale, il n'est pas essentiel de développer les formules de constitution; elles ont moins d'utilité pratique que dans la chimie organique, où un petit nombre d'éléments fournit une si grande variété de combinaisons ¹.

1. Pour compléter ces notions sur l'atomicité et connaître l'application de ce principe à l'étude des dérivés du carbone, voyez *Chimie organique élémentaire*, pages 2 à 8.

CHAPITRE XIII

MÉTAUX. — ALLIAGES. — SELS

Des métalloïdes et des métaux. — Classification des métaux. — Propriétés physiques. — Poids atomiques des métaux. — Alliages. — Des sels. — Sels neutres, acides, basiques. — Nomenclature des sels. — Propriétés générales des sels. — Dissolution. — Sursaturation. — Lois de Berthollet.

257. Des métalloïdes et des métaux. — La division des corps simples en métalloïdes et en métaux est basée sur un ensemble de propriétés chimiques et physiques; mais, comme toutes les classifications que nous tentons d'établir dans les choses de la nature, cette division ne saurait être rigoureuse. Il n'y a pas entre ces deux classes de corps une démarcation brusque; quelques éléments participant des uns et des autres servent pour ainsi dire de transition.

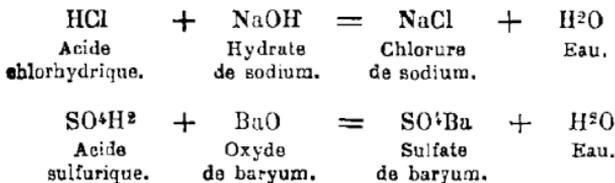
Les métaux ont l'éclat dit métallique; ils sont bons conducteurs du calorique et de l'électricité, tandis que les métalloïdes sont dépourvus d'éclat et ne conduisent ni la chaleur ni l'électricité. Ces propriétés n'ont rien d'absolu, car elles appartiennent également à l'antimoine et au bismuth.

Les meilleurs caractères distinctifs sont ceux qu'on peut tirer des réactions des éléments et des combinaisons qu'ils fournissent avec l'oxygène. Ils reposent sur la définition des bases et des acides.

Tous les corps dits métalloïdes, en se combinant avec l'oxygène, donnent, outre des oxydes neutres, un certain nombre de dérivés qui, en fixant les éléments de l'eau, se convertissent en acides, tels que : l'oxyde de soufre SO^2 ou anhydride sulfurique, qui, par fixation d'une molécule d'eau, se convertit en acide sulfurique SO^2H^2 ; l'oxyde de phosphore, dit anhydride phosphorique Ph^2O^5 , qui, en fixant de l'eau, passe à l'état d'acide phosphorique. Ils ne donnent pas d'oxydes ou d'hydrates d'oxydes se comportant comme des bases, excepté le bismuth, qui est intermédiaire entre les métaux et les métalloïdes.

En outre, les combinaisons hydrogénées des métalloïdes suivants : chlore, brome, iode, fluor, soufre, sélénium, tellure, fonctionnent elles-mêmes comme acides.

Les métaux, au contraire, fournissent tous un certain nombre de combinaisons oxygénées qui donnent, en s'unissant à l'eau, des hydrates renfermant de l'hydrogène comme les acides, mais possédant des propriétés opposées à celles des acides; tels sont : l'oxyde de potassium K^2O , auquel correspond l'hydrate KHO ; l'oxyde de baryum BaO et son hydrate BaO^2H^2 . Ces oxydes et ces hydrates sont des bases; ils font la double décomposition avec les acides, par neutralisation réciproque, en donnant naissance à des sels et mettant de l'eau en liberté :



Notons cependant qu'outre ces dérivés basiques les métaux fournissent aussi des dérivés très-riches en

oxygène, qui fonctionnent comme acides; tels sont : l'acide chromique, l'acide manganique, l'acide plombique.

Mais le caractère principal des métaux, nous le répétons, c'est de former toujours avec l'oxygène un certain nombre de combinaisons dont les hydrates fonctionnent comme bases.

Enfin il est à remarquer que, à l'exception du bismuth et du bore, tous les métalloïdes se combinent à l'hydrogène; que ces combinaisons sont définies, stables, tandis que les métaux se rapprochant de l'hydrogène par leur caractère électro-positif s'y combinent rarement; on ne connaît que l'hydrure de cuivre, l'hydrure de zinc, composés peu stables et se détruisant déjà au-dessous de 100°.

Les chlorures métalliques sont insolubles dans l'eau ou solubles sans altération; les chlorures des métalloïdes sont tous décomposés par l'eau, en donnant des oxychlorures ou des dérivés oxygénés jouant le rôle d'acides.

258. Classification des métaux. — Pour les métaux comme pour les métalloïdes, il est difficile d'arriver à une classification rigoureuse qui, ne masquant aucune relation, satisfasse complètement l'esprit. Longtemps on s'est contenté de la systématisation due à Thénard, qui rangeait les métaux suivant leur affinité pour l'oxygène à diverses températures, et la résistance que les oxydes ainsi formés opposaient à la réduction. Cette classification, qui a rendu de grands services à la science, ne saurait être conservée, parce qu'elle méconnaît les analogies naturelles des métaux. Fondée sur une seule propriété des métaux, elle est artificielle, comme en botanique le système de Linné, basé sur les seuls caractères tirés des étamines.

Les métaux, comme les métalloïdes, présentent une puissance de combinaison, une atomicité différente. Comme base de classification, on peut adopter la considération de l'atomicité; elle respecte plus les analogies naturelles que le système de Thénard; mais elle n'est pas entièrement satisfaisante et ne saurait faire ressortir toutes ces analogies. Les métaux, en effet, ont des liens de parenté complexes; tel métal par une série de composés est voisin de tel autre, tandis qu'il se rapproche d'un troisième par un autre ensemble de réactions.

Nos classifications, étant forcément linéaires, ne seront jamais à l'abri de toute critique; à mesure que nous étudierons les métaux, cette vérité s'imposera vivement à notre esprit.

Les métaux ne fournissant qu'un petit nombre de composés hydrogénés, c'est par leurs chlorurés que nous mesurerons leur atomicité. Les uns fixent un seul atome de chlore, d'autres en fixent 2; il en est qui s'unissent à 4, à 6 atomes de chlore, etc.

Nous commencerons donc par grouper les métaux en grandes divisions établies d'après leur différente puissance de combinaison. Mais, dans chaque embranchement ainsi déterminé, il existe des familles naturelles caractérisées par un ensemble de propriétés voisines, par une analogie de réactions, qu'il serait superflu d'indiquer en ce moment, et que nous ferons ressortir avec soin après avoir passé en revue les différents membres de ces familles.

C'est alors seulement que nous pourrons exposer la classification des métaux avec plus d'avantage.

Pour le moment, nous nous contenterons de donner la liste des métaux que nous avons à étudier, rangés d'après leur parenté et suivant l'ordre adopté dans ce livre :

Métaux monoatomiques.

Potassium, Sodium, Lithium, Rubidium, Cæsium. — Ammonium. — Argent.

Métaux diatomiques.

Baryum, Strontium, Calcium. — Plomb.

Magnésium, Zinc.

Cuivre, Mercure.

Fer, Chrome, Manganèse, Cobalt, Nickel. — Aluminium¹.

Métal triatomique.

Or.

Métaux tétratomiques

Étain. — Platine.

Il existe aussi des métaux hexatomiques dont les chlorures ont pour formule générale RCl^6 ; tels sont le rhodium, l'iridium, le molybdène; ils n'ont pas assez d'intérêt pratique pour que nous en fassions l'histoire.

259. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MÉTAUX. — Les propriétés physiques des métaux présentent un grand intérêt surtout au point de vue de leurs applications usuelles.

Excepté le mercure, qui est liquide à la température ordinaire, tous les métaux sont solides, cristallisables, et la plupart cristallisent dans le système cubique.

Opacité. — Examinés sous une épaisseur moyenne, ils sont opaques; en feuilles très-minces, ils sont transparents. Une feuille d'or battu, collée sur une lame de verre, laisse passer une lumière verdâtre complémentaire de la couleur jaune du métal vu par réflexion.

1. Nous verrons plus loin pourquoi l'aluminium ne peut être séparé du fer, quoiqu'il ne fournisse pas de chlorure $AlCl^2$, ni aucun dérivé, dans lequel l'atome d'aluminium puisse être considéré comme diatomique.

Ils présentent l'éclat métallique ; réduits en poudre, ils paraissent ternes, mais reprennent leur éclat par le frottement exercé à l'aide d'un corps dur.

Couleur. — Presque tous sont blancs, plus ou moins teintés de nuances diverses ; l'argent est d'un blanc jaunâtre, le zinc d'un blanc bleuâtre ; il n'y a de colorés que le cuivre, qui est rouge, l'or et le strontium, qui sont jaunes. Si l'on fait réfléchir plusieurs fois, sur la surface d'un métal, un même faisceau de lumière blanche, de manière que l'absorption des rayons soit plus complète, l'argent paraît jaune, l'or rouge et le cuivre écarlate.

Densité. — La densité des métaux est très-variable ; elle est généralement d'autant plus grande que les poids atomiques sont plus élevés, sans être toutefois proportionnelle à ces poids atomiques ; ainsi le sodium est plus dense que le potassium et cependant possède un moindre poids atomique.

La plupart des métaux usuels, zinc, fer, cuivre, ont une densité qui varie entre 7 et 9. Le platine et l'iridium sont les plus denses de tous les métaux ; la densité du platine laminé est de 21,5.

Points de fusion. — Le point de fusion des métaux est très-variable ; le mercure est solide à 40° au-dessous de zéro ; le potassium fond à 96°, le plomb à 315°, le zinc à 410°, l'argent vers 1000°, le fer forgé vers 1500° l'iridium à environ 2500°.

Plusieurs sont assez volatils pour qu'on puisse utiliser cette volatilité dans leur obtention ; le mercure bout à 360°, le sodium à 860°, le magnésium et le zinc vers 1000°.

Conductibilité. — La conductibilité relative des métaux pour la chaleur, déterminée par MM. Wiedemann et Franck, est donnée dans le tableau suivant, rapportée

au chiffre 100, exprimant la conductibilité la plus grande, celle de l'argent :

Argent.....	100
Cuivre.....	79,5
Or.....	53,2
Zinc.....	49,2
Fer.....	41,9
Plomb.....	8,5
Platine.....	8,4

C'est à cause de la grande conductibilité du cuivre pour la chaleur que l'on se sert d'appareils en cuivre, pour opérer des distillations et des évaporations rapides.

Malléabilité, ductilité. — Les métaux présentent plus ou moins de facilité à être réduits en lames ou étirés en fils. D'après leur malléabilité, c'est-à-dire la propriété qu'ils ont d'être réduits en feuilles par le laminoir, ils se rangent dans l'ordre suivant :

Or, argent, aluminium, cuivre, étain, plomb, zinc, platine, fer.

D'après leur ductilité ou facilité à être étirés en fils, ils se rangent comme il suit :

Or, argent, platine, aluminium, fer, nickel, cuivre, zinc, plomb.

L'or occupe donc la première place comme malléabilité et ductilité.

Ténacité. — On désigne sous ce nom la résistance que présentent à la rupture les fils des divers métaux. Pour en rompre un fil de 2 millimètres de diamètre, il faut un poids différent avec chaque métal, exprimé en kilogrammes dans le tableau suivant :

Fer.....	250 kil.
Cuivre.....	137

Platine	125
Argent	85
Or	68
Zinc	50
Plomb.....	5,5

260. POIDS ATOMIQUES DES MÉTAUX. — Les métaux fournissant peu de dérivés volatils, leurs poids atomiques ne peuvent être déduits des poids moléculaires de leurs combinaisons. Il faut avoir recours pour les déterminer aux considérations chimiques et aux chaleurs spécifiques.

Si l'on examine les combinaisons que forment les métaux avec le chlore, on voit par l'analyse quelle est la plus petite quantité de métal unie à l'atome de chlore, et l'on obtient ce qu'on appelle un *équivalent* ou nombre proportionnel.

Ainsi 74,5 de chlorure de potassium renferment 39 de métal et 35,5 ou un atome de chlore.

39 est-il le poids d'un atome de potassium combiné à un seul atome de chlore, et le poids moléculaire du chlorure est-il 74,5? ou bien ce poids atomique du potassium est-il un multiple de 39, par exemple est-il 78 et se trouve-t-il combiné à 2 atomes de chlore? Avec la valeur 39 donnée au potassium, dont le symbole est K, le chlorure aurait pour formule KCl; avec la valeur 78, il serait KCl².

139 de chlorure de plomb renferment 103,5 de plomb et 35,5 ou un atome de chlore.

Le plomb a-t-il un poids atomique de 103,5 et s'unit-il à un atome de chlore? ou bien son poids est-il 207, cet atome s'unissant à 2 atomes de chlore? ou enfin est-il tout autre multiple?

Pour choisir entre les poids atomiques divers auxquels conduit l'analyse, qui indique seulement les rap-

ports pondéraux, il faut avoir recours à la loi de Dulong et Petit, exposée précédemment (voyez page 106), et d'après laquelle les chaleurs spécifiques sont inversement proportionnelles aux poids atomiques. De cette loi, il résulte que le produit de la chaleur spécifique d'un corps par son poids atomique donne un chiffre constant, ou au moins variant dans de faibles limites.

Cette constance est en moyenne 6,5, d'où :

$$\text{Chaleur spécifique} \times \text{poids atomique} = 6,5.$$

Inversement, cette formule nous mène à celle-ci :

$$\text{Poids atomique} = \frac{6,5}{\text{Chaleur spécifique}}$$

Par conséquent, en divisant 6,5 par la chaleur spécifique d'un métal, on arrivera à un nombre très-voisin de son véritable poids atomique et qui permettra de choisir entre les nombres donnés par l'analyse.

Comme exemple, appliquons cette formule à la détermination des poids atomiques du potassium et du plomb.

La chaleur spécifique du potassium est de 0,1695, d'où :

$$\frac{6,5}{0,1695} = 39,1,$$

39,1 poids atomique donné par la chaleur du potassium nous conduit donc à admettre 39 et non 78 pour poids atomique du potassium, et la formule du chlorure de potassium devient KCl. Ce corps est produit par l'union d'un atome de chacun de ses constituants.

Rappelons que 6,5 étant seulement une moyenne, le poids atomique donné par la chaleur spécifique se rap-

proche du vrai poids atomique sans se confondre entièrement avec lui.

En répétant ce que nous avons déjà dit précédemment, rappelons qu'on peut contrôler autrement les données de l'analyse au moyen des chaleurs spécifiques. Si le chiffre 103,5 donné par l'analyse du chlorure de plomb est le vrai poids atomique de ce métal, ce chiffre multiplié par la chaleur spécifique du plomb doit donner un chiffre voisin de 6,5 en vertu de la formule : chaleur spécifique \times poids atomique = 6,5.

Effectuons le calcul, la chaleur spécifique du plomb étant 0,0314; nous avons :

$$103,5 \times 0,0314 = 3,249.$$

Ce chiffre 3,249 est sensiblement la moitié de la constante 6,5; il y a lieu d'admettre par suite que le poids atomique du plomb est 207, double de 103,5; en effet :

$$207 \times 0,0314 = 6,499.$$

Le poids atomique du plomb est 207, et comme l'analyse nous montre 207 de plomb fixés dans le chlorure à 71 parties, c'est-à-dire à 2 atomes de chlore, nous représentons la molécule du chlorure de plomb par PbCl_2 , et nous voyons que le plomb a une puissance de saturation double de celle du potassium; il fixe 2 atomes de chlore : il est diatomique.

ALLIAGES

261. On emploie souvent dans les arts, non les métaux purs, mais des mélanges de divers métaux,

des alliages, qui présentent des propriétés physiques spéciales et sont propres à une foule d'emplois.

Ainsi le cuivre allié au zinc donne le laiton plus dur que le cuivre pur; l'or et l'argent acquièrent également de la dureté, de la résistance à l'usure par leur union avec une petite quantité de cuivre.

Les alliages sont-ils de simples mélanges ou des combinaisons définies? On peut constater que les métaux forment entre eux des combinaisons définies; plusieurs s'unissent avec dégagement de chaleur, ce qui est la marque d'une combinaison chimique; en outre, divers alliages sont cristallisés et offrent une composition constante.

Que l'on jette des morceaux de sodium dans du mercure légèrement chauffé, la combinaison s'effectue avec un dégagement considérable de chaleur et de lumière, et, par le refroidissement, le tout se prend en une masse cristalline formée d'aiguilles brillantes.

En outre, les alliages ont des propriétés physiques qui leur appartiennent en propre et ne représentent pas la moyenne des propriétés des métaux constituants; leur fusibilité est toujours plus grande que celle du métal le plus fusible.

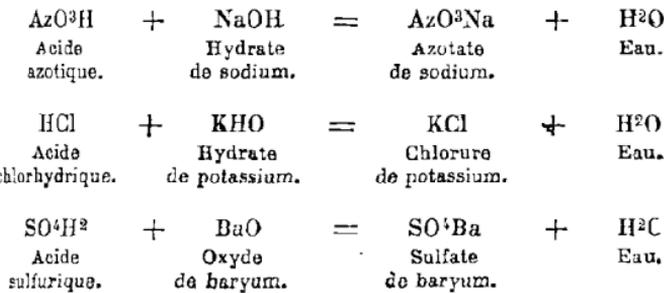
Il en résulte que les métaux forment en s'alliant des combinaisons définies; mais, dans les alliages industriels où l'on coule les métaux en proportions diverses, il existe un mélange de ces combinaisons définies avec un excès de l'un des métaux constituants

Quand on chauffe lentement un alliage vers son point de fusion, il éprouve un phénomène connu sous le nom de *liquation*. La combinaison définie, plus fusible que le métal en excès, fond la première, se sépare et descend peu à peu vers la partie inférieure du creuset.

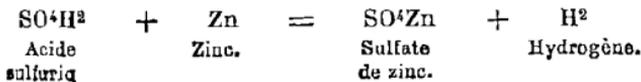
Dans la fonte des grandes masses d'alliage, comme le coulage des canons, on doit prendre des précautions spéciales pour empêcher la liquation, à la suite de laquelle il se produirait une répartition inégale des métaux et un manque d'homogénéité dans la composition de l'alliage.

DES SELS

262. Les sels sont des composés qui résultent de la double décomposition exercée entre les acides et les oxydes ou les hydrates métalliques avec élimination d'eau :

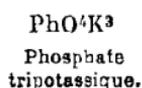


Ces équations de double décomposition représentent un échange de l'hydrogène de l'acide pour le métal, de la base; il s'ensuit que les sels peuvent être considérés comme résultant de la substitution d'un métal à l'hydrogène des acides. Cette substitution se produit, soit par double décomposition, comme dans les équations précédentes, soit directement, le métal prenant simplement la place de l'hydrogène qui est mis en liberté :

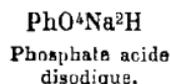
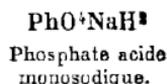
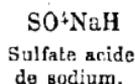


Ces notions nous permettent de comprendre facilement ce qu'on entend par sel neutre, sel acide, sel basique.

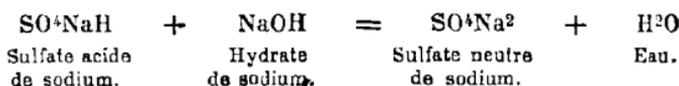
Quand tout l'hydrogène des acides est remplacé par un métal, le sel est neutre :



Dans les acides polybasiques, renfermant plus d'un atome d'hydrogène remplaçable par les métaux, quand une partie seulement de ces atomes d'hydrogène est remplacée, le sel est acide :



Les sels acides sont, par conséquent, fournis par des acides polybasiques non entièrement saturés; ils sont moitié sels, moitié acides, et peuvent encore réagir sur les bases :



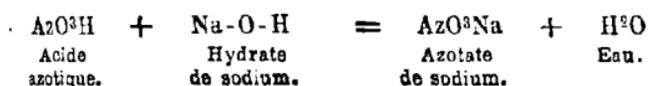
Les sels basiques, au contraire, dérivent de bases polyatomiques non entièrement saturées par les acides.

Soit l'hydrate de plomb et les sels basiques qu'il peut fournir. Le plomb, métal diatomique, fixe 2 atomes de chlore dans le chlorure PbCl^2 , et deux groupes monoatomiques OH dans l'hydrate PbO^2H^2 , ce qui assigne

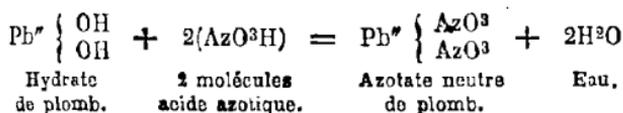
à ce dernier la formule de constitution $\text{Pb}'' \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right.$

Tandis que l'hydrate de sodium $\text{Na} - \text{O} - \text{H}$ fait la

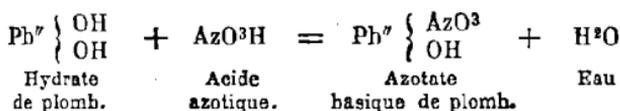
double décomposition avec une seule molécule d'acide azotique :



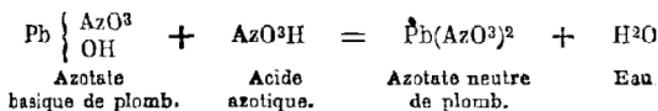
l'hydrate de plomb peut la faire avec 2 molécules et donner un sel neutre, dans lequel le plomb fixe 2 groupes monoatomiques AzO^3 , ou, ce qui revient au même, se substitue à 2 atomes d'hydrogène de 2 molécules d'acide azotique :



Mais, si l'on met en présence d'une molécule d'hydrate de plomb une seule molécule d'acide azotique, la double décomposition aura lieu suivant l'équation :



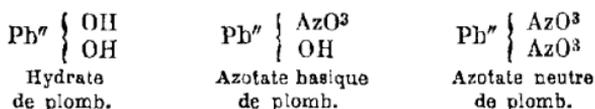
Le nouveau composé sera moitié sel, moitié base; ce sera un sel basique, car il possédera encore la propriété de réagir sur une nouvelle molécule d'acide azotique en mettant de l'eau en liberté et fournissant un sel neutre :



Il est encore permis de dire que les sels résultent du remplacement du groupe OH des hydrates métalliques

par un radical électro-négatif d'acide ; tel est l'azotate de sodium AzO^3Na , qui représente l'hydrate NaOH , dans lequel OH est remplacé par le radical électro-négatif AzO^3 . Par conséquent, les sels basiques sont ceux que fournit le remplacement partiel des groupes OH des bases polyatomiques par les radicaux électro-négatifs.

Avec l'hydrate de plomb, nous avons la série :



Dans ces trois composés, le plomb diatomique a fixé 2 groupes monoatomiques.

263. Longtemps on a déterminé la neutralité des sels à l'aide des réactions qu'ils exercent sur le tournesol. Quand on neutralise exactement une base et un acide énergiques, comme l'hydrate de sodium et l'acide azotique, on constate que le sel formé n'agit pas sur la teinture de tournesol bleue ou rouge, tandis qu'avec un excès d'acide cette teinture est rouge, et qu'un excès d'alcali la ramène au bleu. On a donc pris d'abord, pour caractère des sels neutres, la propriété qu'ils ont de ne pas influencer les couleurs du tournesol, les réactions propres aux acides et aux bases étant annulées réciproquement.

Si cependant on sature complètement de l'acide sulfurique par de l'hydrate de cuivre ou de l'acide carbonique par la soude, on voit que le sulfate de cuivre SO^4Cu rougit la teinture bleue de tournesol, ce qui en ferait un sel acide, quoique par sa nature et son origine il soit neutre, tandis que le carbonate de sodium au contraire bleuit la teinture rouge de tournesol, ce qui devrait le faire considérer, à tort, comme un sel basique.

D'où vient donc qu'ils agissent sur le tournesol? La matière colorante du tournesol est un sel bleu, à acide organique, le *lithmate de calcium*. Si on le traite par un acide qui mette en liberté l'acide lithmique, comme celui-ci est rouge, la teinture ou le papier de tournesol deviendront rouges. Si nous ajoutons ensuite une base à ce papier rouge, l'acide lithmique donnera un lithmate de couleur bleue.

En présence du sulfate de sodium, le lithmate de calcium bleu ou l'acide lithmique rouge ne subissent aucun changement de couleur.

Mais, en présence du sulfate de cuivre, le calcium du lithmate déplacera un peu de cuivre, fournira du sous-sulfate de cuivre, du sulfate du calcium, et l'acide lithmique libre apparaîtra avec sa couleur rouge.

Inversement, du tournesol rouge renferme de l'acide lithmique qui, mis au contact du carbonate de sodium, chassera un peu d'acide carbonique et repassera à l'état de lithmate de sodium bleu.

Les réactions du tournesol, très-précises dans un certain nombre de cas, ne peuvent néanmoins servir rigoureusement à contrôler la neutralité des sels, parce qu'elles ne sont pas générales.

Le plus grand nombre des sels neutres n'ont aucune action sur la teinture de tournesol; presque tous les sels acides la rougissent; tous les sels basiques la bleuissent, quand elle est rouge.

264. NOMENCLATURE DES SELS. — Les sels dérivés des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique s'appellent chlorures, bromures, iodures, fluorures, et l'on fait suivre ce nom générique du nom du métal : *chlorure de potassium*, *bromure de sodium*, etc.

Avec l'hydrogène sulfuré, ou acide sulfhydrique H^2S ,

qui peut fournir deux dérivés suivant que 1 ou 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par des métaux, on donne à ces combinaisons le nom de *sulphydrates* quand la substitution ne porte que sur un seul atome d'hydrogène, et de *sulfures* quand elle est totale :

<p>SHK Sulphydrate de potassium.</p>	<p>SK² Sulfure de potassium</p>
--	--

Les sels formés par les acides oxygénés sont désignés par le nom de l'acide, suivi de celui du métal, en donnant au premier la terminaison *ite* si c'est un acide dont le nom finissait en *eux*, et la terminaison *ate* s'il finissait en *ique*.

Exemple :

Acide hypochloreux,	Hypochlorite de sodium.
Acide azoteux,	Azolite de plomb.
Acide sulfurique,	Sulfate de fer.
Acide chlorique,	Chlorate de potassium.

Les sels acides portent cette mention : *sulfite acide de sodium, sulfate acide de potassium, etc.*

Pour les sels basiques, on dit *sulfate basique de cuivre, azotate basique de plomb*, ou bien on fait précéder le nom du sel du préfixe *sous* : *sous-azotate de plomb*.

Souvent, au lieu de faire suivre le nom générique du sel, sulfate, azotate, de la préposition *de* et du nom du métal, comme dans sulfate de potassium, acétate de plomb, on dit : *sulfate potassique, acétate plombique*. On peut ainsi désigner les différents sels que forme un acide polybasique avec un même métal, en comptant le nombre des atomes du métal renfermés dans le sel. Ainsi, au lieu de sulfate acide de sodium, sul-

fate neutre de sodium, on dira : *sulfate monosodique*, *sulfate disodique*.

Quand un acide forme deux sels avec un métal donnant deux séries d'oxydes, on termine le nom du métal par la syllabe *eux* pour les sels qui correspondent à l'oxyde le moins riche en oxygène, et en *ique* pour le second : *chlorure cuivreux* Cu^2Cl^2 , *chlorure cuivrique* CuCl^2 .

Très-souvent, on dénomme les sels en faisant suivre leur nom générique de celui de l'oxyde du métal entrant dans ce sel : *sulfate de potasse*, au lieu de sulfate de potassium, *azotate de soude*, etc. Cette nomenclature a pour origine une ancienne théorie de la constitution des sels, que l'on considérait comme formés par l'union d'un acide anhydre et d'une base anhydre, dont on admettait l'existence indépendante dans les sels. Ainsi l'anhydride sulfurique SO^3 et l'oxyde anhydre de baryum BaO se combinent directement pour donner le sulfate de baryum SO^4Ba ; on représentait ce sel par la formule SO^3, BaO , et on l'appelait sulfate de baryte.

Cette manière de considérer les sels et d'y supposer l'anhydride acide et la base anhydre n'est plus guère adoptée; néanmoins les expressions qui y correspondent sont tellement entrées dans l'usage qu'on dit encore *azotate de soude*, *carbonate de potasse*, quoique les expressions *azotate de sodium*, *carbonate de potassium* soient plus rigoureuses et rappellent que les sels sont des acides dont l'hydrogène est remplacé par un métal.

Du reste, les partisans de l'ancienne théorie n'étaient pas toujours rigoureux dans l'emploi de ces expressions, car ils disaient *sulfate de fer*, tandis que, pour être logiques avec eux-mêmes, ils eussent dû dire *sul-*

fate de protoxyde de fer. Ces petites différences de nomenclature n'ont pas grande importance : il n'y a pas d'inconvénient à employer les expressions d'*azotate de potasse, sulfate de soude*, si l'on n'y attache aucune des idées théoriques qui les avaient fait créer et qui ont disparu de la science après y avoir joué un rôle glorieux et nécessaire.

265. Propriétés des sels. — Les sels sont tous solides et plus denses que l'eau. Leur couleur est variable; les uns sont incolores, les autres ont des couleurs caractéristiques; ainsi, les sels de manganèse sont roses, les sels ferreux verdâtres, les sels de chrome verts, les sels de cuivre bleus ou verts, etc.

La saveur des sels est variable et dépend généralement du métal qu'ils renferment. Ainsi les sels d'aluminium sont astringents; les sels de magnésium sont amers; les sels de plomb ont une saveur d'abord sucrée, puis âcre et styptique. L'intensité de la saveur des sels d'un même métal est en rapport avec leur solubilité; les sels complètement insolubles n'ont aucun goût.

266. ACTION DE L'EAU. Dissolution. — Certains sels sont solubles dans l'eau, d'autres y sont insolubles. Pour un même sel, la solubilité augmente d'ordinaire avec la température, mais ce n'est pas un fait général.

Par exemple, le sel marin ou chlorure de sodium n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid; le sulfate de sodium a son maximum de solubilité à 33°, et la solution saturée à cette température laisse déposer du sulfate de sodium, soit qu'on la refroidisse, soit qu'on la porte à l'ébullition.

Par la dissolution d'un sel dans l'eau, les phénomènes thermiques sont différents suivant que le sel peut se combiner avec l'eau ou qu'il y a simplement

dissolution. Dans le premier cas, il y a production de chaleur, résultat d'une combinaison chimique : ainsi le chlorure de calcium desséché se dissout dans l'eau avec élévation de température.

Quand un sel se dissout dans l'eau sans s'y combiner, on observe un abaissement de température, par suite du changement d'état du sel qui, de l'état solide, passe à l'état liquide et absorbe une certaine quantité de chaleur.

L'abaissement de température est plus considérable si l'on mélange le sel avec de la neige ou de la glace.

Ce phénomène a été utilisé pour la production artificielle du froid, et l'on emploie dans les laboratoires divers *mélanges réfrigérants ou frigorifiques*, dont le tableau suivant fait connaître quelques exemples :

Mélanges.		Abaissement de température.
Chlorure de potassium.....	1 partie	} de 0° à — 11°,4
Eau.....	4 parties	
Azotate d'ammoniaque.....	1 partie	} de 10° à — 16°
Eau.....	1 partie	
Chlorure de sodium.....	1 partie	} de 0° à — 17°,7
Neige.....	1 partie	
Chlorure de calcium cristallisé.	3 parties	} de 0° à — 45°
Neige.....	2 parties	

L'eau saturée d'un sel peut en dissoudre un autre : ainsi une solution saturée d'azotate de potassium dissoudra du chlorure de sodium ; de plus, après avoir été additionnée de chlorure de sodium, la solution est apte à dissoudre de nouvel azotate de potassium. Nous trouverons l'explication de ce fait en parlant plus loin de l'action des sels sur les sels.

La plupart des sels ont des formes régulières et se présentent en cristaux ; pour les obtenir sous cette forme, on met à profit leur solubilité. On les dissout

dans l'eau, de manière à saturer la liqueur, c'est-à-dire à faire entrer en dissolution la plus grande proportion de sel possible, et, comme cette solubilité est généralement plus grande à chaud qu'à froid, on opère cette saturation à l'ébullition. Par le refroidissement lent de la solution, le sel se sépare à l'état de cristaux; on appelle eaux mères la liqueur aqueuse d'où ceux-ci se sont séparés; ces eaux mères sont une solution du sel saturée à froid.

Sursaturation. — Dans certaines circonstances et avec certains sels, on observe qu'une solution saturée à chaud, se refroidissant à l'abri de l'air, reste limpide et ne laisse pas déposer le sel que la différence de température devrait amener à l'état cristallisé. On dit alors que la solution est *sursaturée*.

La sursaturation s'observe facilement avec les solutions d'alun, de sulfate de soude, d'hyposulfite de soude.

Si l'on remplit un ballon d'une solution saturée et chaude de sulfate de soude et qu'on ferme à la lampe le col étiré, on pourra ensuite le refroidir à zéro sans amener la cristallisation. La solution restera limpide et ne déposera pas de cristaux, quoiqu'elle renferme dix fois plus de sulfate de soude qu'elle ne peut en dissoudre à cette température. Il y a inertie de cristallisation.

On observera le même phénomène de sursaturation en fermant le ballon simplement avec un tampon de coton qui permet l'accès de l'air tamisé à travers le coton, ou en introduisant la solution dans une éprouvette et versant sur le liquide aqueux une couche d'huile qui le sépare de l'air. Qu'on vienne à briser la pointe du ballon fermé, ou qu'on touche avec une baguette de verre ou un cristal de sulfate de soude

les solutions sursaturées, elles se prendront immédiatement en masse en dégageant une grande quantité de chaleur.

L'explication de ces phénomènes longtemps obscurs a été donnée par M. Ch. Violette et par M. Gernez. Ils ont montré que les solutions sursaturées d'un sel cristallisent, lorsqu'elles sont touchées par un cristal du même sel, qui trouble l'équilibre du liquide sursaturé, rompt son inertie, devient un centre de cristallisation et amène bientôt la séparation du sel.

Si l'air, non tamisé à travers du coton, si les baguettes de verre déterminent cette cristallisation, c'est que l'air renferme en suspension des particules imperceptibles, impondérables de sulfate de soude. Il se trouve en effet des traces de ce sel sur tous les objets exposés à l'air (G. Salet).

Eau de cristallisation. — Les sels cristallisent à l'état anhydre ou en combinaison avec un certain nombre de molécules d'eau, qu'on appelle *eau de cristallisation*. Le chlorure de sodium NaCl est anhydre; le sulfate manganoux cristallise, au-dessous de 7° avec 7 molécules d'eau, $\text{SO}_4\text{Mn} + 7\text{H}_2\text{O}$.

Cette eau de cristallisation n'influe pas sur les propriétés chimiques; elle n'est pas nécessaire à l'existence du sel, mais elle est cause de sa forme cristalline. Toutes les fois qu'un sel hydraté se forme dans les mêmes conditions de température, il renferme la même quantité d'eau et présente la même forme. Ainsi le sulfate manganoux formé au-dessous de 7° renferme 7 molécules d'eau et est isomorphe (affecte la même forme cristalline) avec le sulfate ferreux. Si la cristallisation du sulfate manganoux a lieu entre 7° et 20°, il ne renferme que 5 molécules d'eau et est alors isomorphe avec le sulfate cuivrique.

L'eau de cristallisation peut être expulsée par la chaleur ; le sel n'en a pas moins conservé ses propriétés chimiques, et, redissous dans l'eau, cristallisera de nouveau en reprenant l'eau qu'il avait perdue.

Certains sels abandonnés à l'air libre perdent peu à peu une partie de leur eau de cristallisation, en même temps que leur forme cristalline disparaît ; ils deviennent opaques et se réduisent en une poussière amorphe ; on les appelle *efflorescents* : tels sont le sulfate et le carbonate de sodium, le sulfate de cuivre.

D'autres, au contraire, ont une grande affinité pour l'eau ; ils attirent l'humidité de l'air atmosphérique, se recouvrent de gouttes liquides et finissent par entrer en solution complète ; on les appelle *déliquescents* : tels sont le carbonate de potassium, l'azotate de calcium, etc.

La présence de l'eau de cristallisation influe sur la couleur des sels ; le sulfate de cuivre hydraté est bleu, tandis que, privé d'eau par la chaleur, il est blanc ; si on l'arrose d'eau, il repasse à l'état de sulfate hydraté et reprend sa couleur bleue.

Eau d'interposition. — Il ne faut pas confondre l'eau de cristallisation nécessaire à la forme cristalline du sel avec l'eau dite d'interposition. Quelquefois les cristaux, en se déposant, emprisonnent une petite quantité de l'eau où ils se sont formés ; cette eau y est mécaniquement et non chimiquement retenue. Qu'on écrase ces cristaux sur une feuille de papier buvard, et ils la mouilleront. Qu'on les mette sur des charbons ardents, cette eau brusquement réduite en vapeur brisera avec bruit les parois cristallines qui la retenaient enfermée ; on dit alors que le sel décrépité. Ce phénomène s'observe facilement avec le chlorure de sodium.

Point d'ébullition. — Le point d'ébullition des solutions salines est plus élevé que celui de l'eau pure; il est constant pour chaque sel. Le tableau suivant indique, pour un certain nombre de sels, le point d'ébullition des solutions saturées et la quantité de sel qu'elles renferment pour 100 parties d'eau :

NOMS DES SELS.	PROPORTION DU SEL POUR 100 PARTIES D'EAU.	TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION.
Chlorate de potasse.....	61,5	104°,2
Chlorure de baryum.....	60,1	104°,4
Carbonate de soude.....	48,5	104°,6
Chlorure de potassium.....	49,4	108°,3
Chlorure de sodium.....	41,2	108°,4
Chlorhydrate d'ammoniaque.....	88,9	114°,2
Azotate de potasse.....	335,1	115°,9
Chlorure de strontium.....	117,5	117°,8
Azotate de soude.....	224,8	121°,0
Carbonate de potasse.....	205,0	135°,0
Azotate de chaux.....	362,0	151°,0
Chlorure de calcium.....	325,0	179°,5

267. ACTION DE LA CHALEUR. — Les sels hydratés perdent leur eau de cristallisation par l'action de la chaleur; la plupart sont entièrement déshydratés à 100°. Quelques-uns sont tellement solubles dans l'eau qu'ils se dissolvent dans leur eau de cristallisation avant de la perdre; on dit alors que le sel subit la *fusion aqueuse*. Puis, à mesure que par la chaleur l'eau s'évapore, le sel se dessèche, devient anhydre, et enfin, s'il ne se décompose pas, il fond de nouveau et subit alors la *fusion ignée*. On peut observer ces deux sortes de fusion sur le carbonate de sodium cristallisé.

Beaucoup de sels anhydres sont décomposés par la chaleur à des températures plus ou moins élevées. Tous les carbonates, excepté ceux de potassium, de

sodium, de lithium, sont détruits par la chaleur ; quelques sulfates, tous les chlorates, tous les azotates sont décomposés à une haute température.

La lumière agit sur quelques sels pour les réduire : tel est le chlorure d'argent.

268. ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ. — Nous avons indiqué l'action de l'électricité sur les acides (page 88). Elle est la même sur les sels. Le métal, se comportant comme l'hydrogène, se porte au pôle négatif, tandis qu'au pôle positif se rend l'élément électro-négatif si c'est un chlorure, un bromure ou un iode :

HCl	H au pôle négatif.
Acide chlorhydrique.	Cl au pôle positif.
CuCl ²	Cu au pôle négatif.
Chlorure de cuivre.	Cl ² au pôle positif.

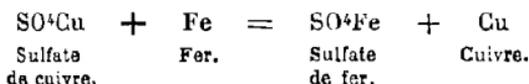
Avec les sels oxygénés, le groupe électro-négatif oxygéné se dédouble, de telle sorte que, le métal se rendant au pôle négatif, on trouve au pôle positif l'acide et de l'oxygène libre :

SO ⁴ Cu + H ² O	Cu au pôle négatif.
Sulfate de cuivre en solution.	SO ⁴ H ² + O au pôle positif.

Si, au lieu de sulfate de cuivre, nous électrolysons du sulfate de sodium, le phénomène principal sera le même, mais il se compliquera d'une réaction secondaire. Le métal sodium se rend au pôle négatif, et, comme il décompose l'eau en se transformant en soude et dégageant l'hydrogène, nous aurons de la soude et de l'hydrogène au pôle négatif.

269. ACTION DES MÉTAUX SUR LES SELS. — Un métal peut en précipiter un autre de ses dissolutions, le métal précipitant se substituant purement et simplement au métal précipité sans qu'il y ait aucun autre phéno-

mène chimique. Ainsi une lame de fer plongée dans la solution d'un sel de cuivre se recouvre d'une couche de ce métal, tandis qu'il se dissout une quantité proportionnelle de fer ; cette substitution se représente par l'équation :



Une solution d'azotate d'argent est précipitée par le mercure, et l'argent précipité s'unissant à l'excès de mercure forme avec lui un amalgame cristallisant en longues aiguilles appelé autrefois *arbre de Diane*.

Les métaux qui décomposent l'eau à froid, sodium, lithium, calcium, baryum, etc., ne sont pas précipités par d'autres métaux ; il en est de même des sels d'aluminium, de manganèse, de zinc, de fer, de chrome, de cobalt et de nickel. Quant aux sels des autres métaux, auxquels nous réunissons les combinaisons salines d'antimoine et de bismuth, on peut résumer l'action des métaux sur eux dans le tableau suivant :

Sels d'étain,	} précipités par le fer et le zinc.
— d'antimoine,	
— de bismuth,	
— de plomb,	
— de cuivre,	} précipités par le fer, le zinc et tous ceux qui précèdent.
Sels de mercure,	
Sels d'argent,	
— de platine,	
— d'or,	} par le fer, le zinc, le cobalt et tous ceux qui précèdent.

270. Action des acides, des bases et des sels sur les sels. — Lois de Berthollet. — Les réactions des acides, des bases et des sels sur les sels

en solution ont été formulées par Berthollet en quelques propositions qui portent le nom de lois de Berthollet.

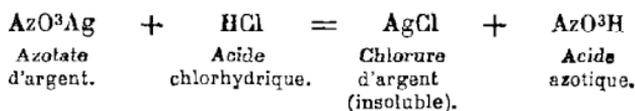
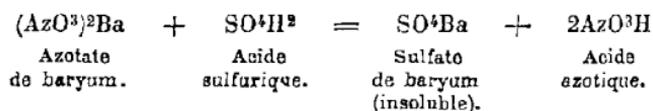
Action des acides. — Lorsqu'un acide réagit sur un sel, il y a décomposition dans les trois cas suivants :

1° Quand l'acide est plus fixe que celui du sel.

Ainsi, les carbonates sont décomposés à froid par l'acide chlorhydrique; les azotates le sont à chaud par l'acide sulfurique; sur cette loi repose la préparation de tous les acides volatils, acide carbonique, acide azotique, acide chlorhydrique, etc.

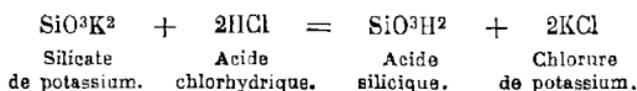
2° Quand l'acide peut former avec le métal du sel un nouveau sel insoluble

Exemple :



3° Quand le sel renferme un acide peu ou point soluble qui peut être précipité.

Exemple :

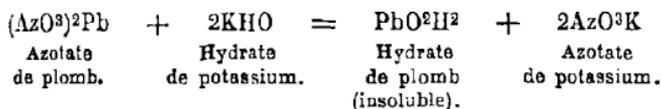


Action des bases.

1° Une base fixe décompose les sels dont les bases sont volatiles. Par exemple, les sels d'ammonium sont décomposés par l'hydrate de sodium, de potassium, par la chaux, etc.

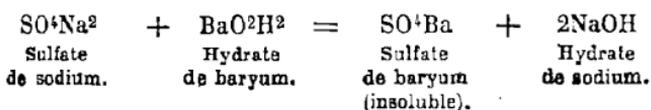
2° Une base décompose les sels dont le métal peut fournir une base insoluble.

Exemple :



3° Une base décompose complètement un sel, quand, avec l'acide de celui-ci, elle peut donner un sel insoluble.

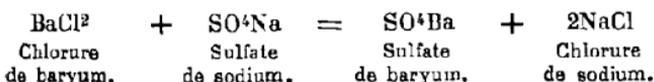
Exemple :



Action des sels.

1° Deux dissolutions salines mélangées se décomposent lorsque les deux sels peuvent donner naissance à un troisième sel insoluble.

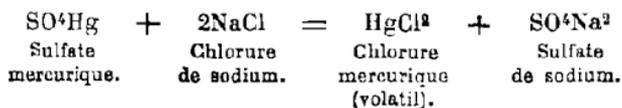
Exemple :



A cette loi, qui comprend les réactions des sels solubles, on ajoute celle-ci, qui s'applique aux sels non dissous :

2° Quand on chauffe un mélange de sels qui peuvent, par double décomposition, former un sel plus volatil, la double décomposition a lieu.

Exemple :



Les lois de Berthollet peuvent se résumer dans l'expression suivante :

Dans l'action des acides, des bases ou des sels sur les sels, il y a décomposition toutes les fois qu'il peut se former un produit insoluble ou un produit volatil.

271. Quand on mélange des solutions de sels solubles qui ne peuvent donner naissance à des sels insolubles, quoique aucune réaction apparente ne se manifeste, il y a néanmoins double décomposition, comme l'a montré M. Malaguti. Mais cette double décomposition n'est pas complète; il y a partage entre les acides et les métaux. Si l'on mélange des solutions de chlorure de potassium et d'azotate de sodium, il s'établit un état d'équilibre tel que les affinités se contrebalancent et que la liqueur renferme tout à la fois du chlorure de potassium, du chlorure de sodium, de l'azotate de potassium et de l'azotate de sodium.

Les proportions des nouveaux sels formés sont différentes pour chaque couple salin, et le chiffre qui indique la proportion suivant laquelle les molécules des sels primitifs entrent en réaction est appelé coefficient de décomposition. Ainsi, par le mélange d'une solution d'une molécule d'acétate de potassium et d'une molécule d'azotate de plomb, 92 pour 100 de chaque molécule subissent la double décomposition pour donner naissance à de l'azotate de potassium et à de l'acétate de plomb. Réciproquement, par le mélange d'azotate de potassium et d'acétate de plomb, il se forme 8 pour 100 d'acétate de potassium et d'azotate de plomb. Ce second coefficient de décomposition est complémentaire du premier.

Les faits suivants mettent en évidence cette double décomposition des sels solubles donnant naissance à

de nouveaux sels solubles. Le sulfate de cuivre bleu ajouté à du chlorure de sodium incolore donne une liqueur verte, parce qu'il s'est formé du chlorure de cuivre vert; de même, un mélange d'acétate de sodium et de sulfate ferrique prend la couleur rouge de l'acétate ferrique.

Une solution d'azotate de plomb et d'acétate de strontium étant additionnée d'un excès d'alcool, les sels insolubles dans l'alcool, azotate de plomb et azotate de strontium, sont précipités; tandis qu'il reste en solution les deux acétates de strontium et de plomb, preuve de la double décomposition opérée entre les sels.

Cet échange des métaux entre les sels solubles donnant naissance à des sels solubles n'est pas complet, avons-nous dit, mais arrive à un état d'équilibre que l'on représente par le coefficient de décomposition. Mais, si l'un des sels formés est insoluble, celui-ci se sépare, un nouvel état d'équilibre s'opère, amène la formation d'une nouvelle quantité de sel insoluble, et ainsi de suite jusqu'à ce que la double décomposition soit complète. La loi de Berthollet qui énonce ce fait n'est donc qu'une conséquence de la loi plus générale, d'après laquelle les sels solubles mélangés donnent lieu à une double décomposition.

Enfin, dans le cas des sels solubles fournissant des sels également solubles, on arrive à séparer les nouveaux produits, si on les amène à une température à laquelle ils ont une solubilité moindre que leurs générateurs, vis-à-vis desquels ils sont relativement insolubles.

Ainsi un mélange de sulfate de magnésium et de chlorure de sodium étant soumis à un froid de zéro, le sulfate de sodium qui se trouve dans la dissolution,

étant moins soluble à cette basse température que le sulfate de magnésium, le chlorure de magnésium et le chlorure de sodium, se sépare et cristallise, et, par un emploi suffisamment prolongé du froid, on arrive à une décomposition presque complète. M. Balard a appliqué cette réaction à l'utilisation des eaux mères des marais salants (voyez plus loin, *Sulfate de sodium*).

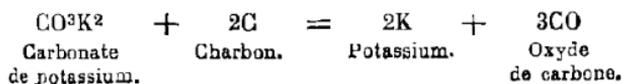
CHAPITRE XIV

POTASSIUM. — SODIUM

Potassium. — Potasse. — Sulfures, chlorure, bromure, iodure, carbonate, chlorate, chlorite, hypochlorite, azotate, arsénite et sulfate de potassium. — Caractères des sels de potassium. — Sodium. — Hydrate de sodium. — Sulfures, chlorure, carbonates de sodium. — Alcalimétrie. — Azotate, arséniate, hypochlorite, sulfate, sulfite, hyposulfite de sodium. — Borate de sodium ou borax. — Caractères des sels de sodium.

POTASSIUM

272. Ce métal fut découvert en 1807 par Humphry Davy, qui l'obtint en décomposant la potasse (hydrate de potassium) par une pile puissante. Gay-Lussac et Thénard parvinrent à décomposer la potasse par le fer à une température très-élevée. Le procédé de Brunner modifié successivement par MM. Mareska et Donny, et par M. H. Deville, consiste à chauffer au rouge blanc un mélange intime de carbonate de potasse et de charbon obtenu par la calcination de la crème de tartre ou tartrate acide de potasse ; on ajoute au mélange du carbonate de chaux ; celui-ci empêche la masse de fondre et fournit de l'acide carbonique, qui facilite la distillation du métal. La réaction principale est représentée par l'équation :



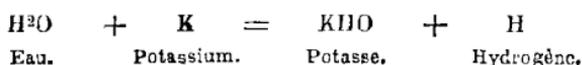
L'opération se fait dans des cylindres de fer; le potassium qui distille se rend dans un récipient en tôle, d'où il s'écoule dans un vase renfermant de l'huile de naphte.

900 grammes de crème de tartre calcinée produisent de 200 à 250 grammes de potassium.

Le potassium est un métal d'un blanc d'argent, brillant, mou comme de la cire, fondant à 62°.5 et se volatilissant au-dessous du rouge en une vapeur d'une belle couleur verte. Il est plus léger que l'eau : sa densité est égale à 0,865, son poids atomique est 39, son symbole est K.

Au contact de l'air, il se ternit et se convertit rapidement en potasse : aussi le conserve-t-on sous l'huile de naphte.

Il décompose l'eau à la température ordinaire en dégageant de l'hydrogène et se transformant en hydrate de potassium (potasse) :

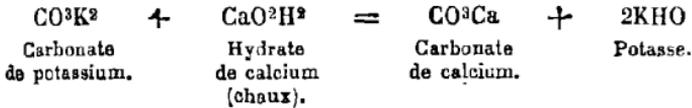


La réaction est tellement énergique que le globule de métal devient rouge, et l'hydrogène s'enflamme. Le morceau de potassium brûlant tournoie sur l'eau où il est promené par l'hydrogène qui se dégage. Quand le dégagement d'hydrogène a cessé, le fragment de potasse produit vient au contact de l'eau, et, comme il est chauffé au rouge, il amène la formation instantanée d'une petite quantité de vapeur d'eau, qui fait éclater le fragment de potasse et le projette de tous côtés. C'est là la cause de la petite explosion qu'on observe à la fin de l'expérience.

Le potassium est sans usages.

273. **Hydrate de potassium** (*potasse*) KHO. — Outre cet hydrate, il existe un oxyde anhydre K²O, qui ne présente pas d'intérêt.

L'hydrate KHO se prépare par la réaction de la chaux sur le carbonate de potassium dissous dans l'eau :



On prend 1 partie de carbonate de potassium, 1 partie de chaux, et 10 à 12 parties d'eau, et l'on fait bouillir le tout pendant une heure en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore, parce que la réaction n'a lieu qu'en présence d'une certaine quantité d'eau.

On laisse reposer, on décante le liquide clair, on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on coule le résidu sur des plaques de cuivre. Le produit se solidifie par le refroidissement et se présente sous la forme de plaques blanches, qui constituent la *potasse à la chaux*. Pour avoir la pierre à cautère, on coule la potasse dans des lingotières où elle prend la forme de cylindres.

La potasse à la chaux est mélangée d'un peu de chaux et de différents sels, sulfate, chlorure de potassium, que renferme le carbonate de potassium du commerce.

Comme elle est soluble dans l'alcool et que les sels mélangés y sont insolubles, on met à profit cette propriété pour la purifier. La potasse huileuse, à moitié refroidie, est dissoute dans l'alcool; il se forme deux couches : l'une aqueuse, inférieure, renferme les sels étrangers; l'autre, supérieure, est une solution alcoolique de potasse pure. Il ne reste qu'à décanter la couche supérieure, distiller l'alcool et fondre le résidu pour avoir de la potasse pure, dite *potasse à l'alcool*.

L'hydrate de potassium ou potasse est un corps solide, déliquescent, excessivement caustique, fondant au rouge sombre; c'est une base énergique qui sature les acides et ramène au bleu la teinture rouge de tournesol.

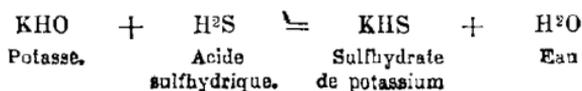
Elle est employée comme caustique sous le nom de *pierre à cautère*. A cause de sa déliquescence, elle coule souvent sur la peau et donne des eschares mal circonscrites. Aussi lui préfère-t-on le *caustique de Vienne*, mélange pulvérulent formé de 50 parties de potasse caustique et de 60 parties de chaux vive.

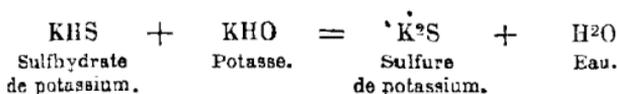
La potasse caustique détruit rapidement la peau et plus vite encore les muqueuses. Les phénomènes de l'empoisonnement par cet agent sont les mêmes que ceux de l'intoxication par les acides; les uns et les autres sont des poisons irritants qui agissent en désorganisant les tissus.

Les lessives de potasse servent à préparer les savons mous ou savons de potasse.

274. Sulfures de potassium. — On connaît un grand nombre de sulfures de potassium; nous ne citerons que les suivants: le sulfhydrate KHS, correspondant à l'hydrate KHO; le sulfure K²S, correspondant à l'oxyde K²O, et le pentasulfure K²S⁵, que l'on peut comparer au sulfate de potassium SO⁴K².

Le *sulfhydrate* KHS se produit quand on sature une solution de potasse par de l'acide sulfhydrique; en ajoutant à cette liqueur une quantité de potasse égale à celle qui a été saturée, et évaporant lentement la liqueur, on obtient le *monosulfure* K²S, qui se présente sous forme de cristaux incolores très-solubles dans l'eau, d'une réaction fortement alcaline:





Le *pentasulfure* K^2S^5 est employé en médecine. On le prépare à l'état impur en fondant 1 partie de soufre et 2 parties de carbonate de potassium; il est mélangé de sulfate de potassium.

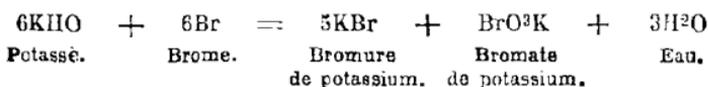
Ce pentasulfure, appelé *foie de soufre* et *sulfure de potasse*, est solide, verdâtre à l'extérieur, brun à l'intérieur, d'une odeur d'œufs pourris. Sa solution (*sulfure de potasse liquide*) est d'un jaune foncé.

Le foie de soufre, comme tous les sulfures, est un poison violent agissant de la même manière que l'hydrogène sulfuré.

On le prescrit en bains ou en lotions pour le traitement des diverses affections cutanées, et principalement pour le traitement de la gale.

275. **Chlorure de potassium** KCl . — Il s'extrait des cendres de sodes de varechs, des eaux de la mer, et se rencontre en gisements considérables dans les mines de Stassfurt. Il est en cristaux cubiques, incolores, de la saveur du sel marin. 100 parties d'eau en dissolvent 29,2 p. à 2° et 59,5 à la température de l'ébullition. Il sert à l'obtention de divers autres sels de potassium, azotate, carbonate, chlorate, etc. On l'employait autrefois en médecine sous le nom de *sel fébrifuge de Sylvius*.

276. **Bromure de potassium** KBr . — On ajoute du brome à une solution de potasse jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé; il se forme du bromure et du bromate de potassium :



On évapore ensuite, et l'on chauffe au rouge clair le résidu pour détruire le bromate, qui dégage tout son oxygène et se convertit en bromure. On redissout le résidu dans l'eau et on l'abandonne à la cristallisation.

Le bromure de potassium est en cubes incolores, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Sa saveur est salée et piquante.

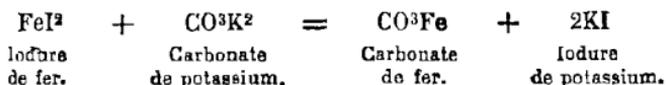
Ce sel, très-employé en médecine, doit être exempt d'iodure de potassium. Pour s'assurer de sa pureté et y reconnaître la présence de l'iodure, on prend une pincée du sel suspect, on l'écrase avec une goutte d'eau sur du papier amidonné, et l'on y fait arriver un peu de vapeur de brome, en approchant des cristaux le bouchon d'un flacon renfermant du brome. S'il y a de l'iodure de potassium, le brome déplace immédiatement l'iode, qui colore en bleu le papier amidonné, ou donne des taches noires bordées de bleu.

Le bromure de potassium est un sédatif du système nerveux; il procure, sans être narcotique, un sommeil paisible; aussi est-il prescrit comme calmant dans un grand nombre de névroses, à la dose de 2 à 4 grammes. Dans l'épilepsie, où il a été employé avec succès, on en a prescrit jusqu'à 10 grammes par jour, pendant plusieurs années.

277. Iodure de potassium KI. — On peut le préparer comme le bromure en dissolvant l'iode dans une solution de potasse caustique, évaporant et calcinant, pour le convertir en iodure, l'iodate de potassium formé en même temps.

Un autre procédé consiste à traiter une solution d'iodure de fer par une solution de carbonate de potassium; le carbonate de fer se précipite, et la liqueur

filtrée et concentrée fournit des cristaux d'iodure de potassium :



L'iodure de potassium cristallise en cubes blancs, opaques, fusibles au rouge, d'une saveur salée et âcre. Il se dissout dans les deux tiers de son poids d'eau à 18 degrés, et dans moins de la moitié à l'ébullition. Cette dissolution s'accompagne d'un abaissement sensible de température.

La solution d'iodure de potassium dissout l'iode, en se colorant en brun rouge; c'est ce qu'on appelle l'*iodure de potassium ioduré*.

L'iodure de potassium est très-employé à l'intérieur et à l'extérieur pour combattre le goître, les scrofules et les accidents de la syphilis. On l'administre à des doses variables, qui peuvent s'élever à 5 grammes par jour et même plus. Il est absorbé très-rapidement et est éliminé par les urines.

278. **Carbonate de potassium** CO^3K^2 . — Sous le nom générique de *potasses*, on désigne, dans le commerce, du carbonate de potassium plus ou moins mélangé de sels étrangers et provenant de diverses sources.

On en prépare de grandes quantités par la combustion du bois; les cendres sont lessivées, la lessive évaporée, et le résidu, connu sous le nom de *salin*, est calciné pour amener la destruction des dernières traces de matières organiques. Les potasses brutes sont colorées en rouge par l'oxyde de fer; on les raffine en les dissolvant dans l'eau et concentrant la liqueur. Le carbonate de potasse, très-soluble dans l'eau, reste

dissous, tandis que la plus grande partie des sels étrangers cristallisent d'abord; il n'y a plus qu'à décantier la solution et à l'évaporer pour avoir de la potasse propre à tous les usages industriels et renfermant de 68 à 71 pour 100 de carbonate de potassium. Suivant leur origine, on désigne les potasses provenant de la combustion des bois sous le nom de *potasses d'Amérique, de Russie, de Dantzick*.

Une autre source de carbonate de potasse est la calcination des résidus de la fermentation des mélasses de betterave. Ces mélasses renferment tous les sels de potassium que la plante a enlevés au sol pendant sa végétation.

On retire encore de grandes quantités de carbonate de potasse du suint des moutons. Ces animaux absorbent avec leur nourriture des sels de potassium qui sont éliminés principalement par les glandes sudoripares et s'accumulent dans la laine. Par le lavage des laines brutes et l'évaporation des eaux de lavage, on obtient une masse noire, mélange de matières organiques et de sels de potassium. On la calcine dans des cornues; les matières organiques fournissent, outre de l'ammoniaque, des gaz hydrocarbonés qu'on peut appliquer à l'éclairage ou au chauffage, et le résidu de la distillation est un mélange de charbon et de carbonate de potassium, d'où l'on extrait ce dernier par lavage.

Il est bien entendu que dans les bois, les mélasses, le suint de mouton, il ne préexiste pas de carbonate de potasse, mais des sels de potassium à acides organiques, sels que la calcination convertit en carbonate.

On se procure le carbonate de potassium pur dans les laboratoires en calcinant le bitartrate de potassium (crème de tartre), reprenant par l'eau bouillante le

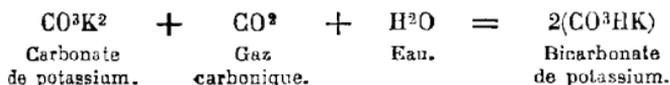
résidu, connu sous le nom de *flux noir* et formé de charbon et de carbonate, filtrant et évaporant la solution à siccité.

Le carbonate de potassium (plus ordinairement appelé carbonate de potasse) CO^3K^2 est blanc, pulvérent, d'une saveur caustique, bleuissant le papier rouge de tournesol; il fond à la chaleur rouge, mais n'est pas décomposé. Il est très-avide d'eau et tombe en déliquescence à l'air humide.

Le carbonate de potasse du commerce est quelquefois employé en bains et en pédiluves contre le lichen, et pour combattre l'atonie des parties qui ont été longtemps le siège d'une inflammation.

Il s'en consomme de grandes quantités dans les arts pour l'obtention de la lessive de potasse des savonniers, la fabrication du cristal, du bleu de Prusse, etc.

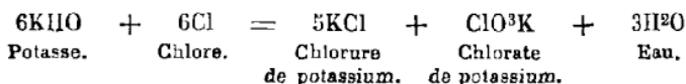
279. Bicarbonate de potassium CO^3KH . — En saturant une solution de carbonate de potassium par le gaz carbonique, on obtient le carbonate acide ou bicarbonate de potassium :



Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, non déliquescents : 100 parties d'eau en dissolvent 26,91 à 20°. Par l'ébullition de sa solution, il dégage du gaz carbonique et repasse à l'état de carbonate neutre. Il est à peu près inusité.

280. Chlorate de potassium ClO^3K . — On dirige un courant de chlore dans une solution concentrée de potasse, marquant 31° Baumé, et, après saturation, on porte à l'ébullition. Par le refroidissement, le chlorate de potassium cristallise; le chlorure, plus soluble,

reste dans la liqueur. La réaction du chlore sur la potasse est la même que celle de l'iode et du brome :



Ce procédé, où les $\frac{5}{6}$ du chlore et de la potasse sont employés à produire du chlorure de potassium, est peu avantageux.

Il est préférable de saturer, par le chlore, un mélange de 100 parties d'eau, 300 parties de chaux et 154 parties de chlorure de potassium, puis de faire bouillir la liqueur. Il se forme de l'hypochlorite de calcium, que l'ébullition transforme en chlorate et chlorure de calcium; mais, pendant le refroidissement de la liqueur, il y a, entre le chlorate de calcium et le chlorure de potassium, une double décomposition déterminée par la faible solubilité du chlorate de potassium à froid. Celui-ci se sépare, et il ne reste dans la liqueur que du chlorure de calcium.

Le chlorate de potassium, chlorate de potasse, appelé autrefois *muriate suroxygéné de potasse*, est blanc, cristallisé en lames hexagonales anhydres et inaltérables à l'air. A 15°, 100 parties d'eau n'en dissolvent que 6 parties et 12 parties à 35°. La solution saturée à l'ébullition renferme 60 parties de chlorate pour 100 parties d'eau, et bout à 104°.

Soumis à l'action de la chaleur, il perd son oxygène et se convertit en chlorure de potassium; cette décomposition est facilitée par la présence de certains oxydes métalliques (voyez page 17).

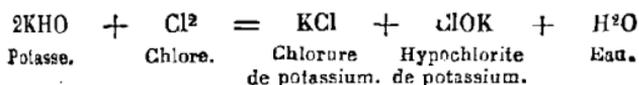
Ce sel est un oxydant énergique; projeté sur des charbons ardents, il fuse comme l'azotate de potassium et active la combustion. Mélangé avec du soufre ou du

phosphore, il détone violemment par le choc. Aussi a-t-on essayé de le faire entrer dans la fabrication de la poudre à canon, mais il donne une poudre brisante et détériorant rapidement les armes. Mélangé à du sulfure d'antimoine, ou à du prussiate de potasse et du sucre, il fournit des poudres explosibles par le choc, employées dans la fabrication d'amorces fulminantes, de torpilles et de fougasses. Ces poudres sont d'un maniement dangereux et ont donné déjà lieu à de terribles accidents, à cause de leur facile inflammabilité.

Le chlorate de potassium traité par l'acide chlorhydrique dégage du chlore et des composés oxygénés de chlore, qui oxydent énergiquement les matières organiques en les transformant en eau et en acide carbonique. On utilise cette réaction, comme nous l'avons déjà vu, pour détruire les matières organiques dans la recherche de quelques poisons minéraux.

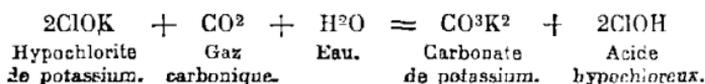
En médecine, on emploie le chlorate de potassium dans le traitement des inflammations de la bouche et du pharynx, soit en potion, soit en gargarisme. Ce sel, absorbé dans l'organisme, est en partie éliminé par les glandes salivaires.

281. **Hypochlorite de potassium.** — Sous les noms d'eau de Javelle, chlorure de potasse, hypochlorite de potasse, on désigne une solution d'hypochlorite de potassium et de chlorure de potassium obtenue en saturant de chlore une solution étendue et froide de potasse ou de carbonate de potasse (7 parties de carbonate de potasse pour 100 parties d'eau) :

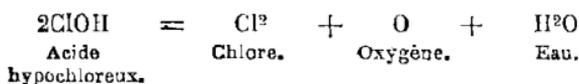


L'hypochlorite de potassium est un décolorant qui agit par son oxygène sur les matières oxydables ; il se dédouble en leur fournissant de l'oxygène et passant à l'état de chlorure de potassium.

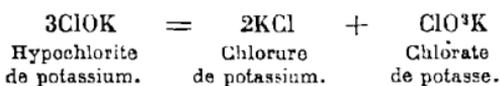
En présence des acides, même les plus faibles, comme l'acide carbonique, il donne de l'acide hypochloreux :



et deux molécules d'acide hypochloreux se dédoublent en eau, en chlore et en oxygène (voyez page 95) :



Comme tous les hypochlorites, il est peu stable ; par l'ébullition de ses solutions, il se transforme en chlorate et chlorure :



282. Azotate de potassium AzO^3K . — L'azotate de potassium, *azotate de potasse, nitre ou salpêtre*, se produit dans les lieux humides où des matières animales se trouvent au contact du carbonate de potassium. On le rencontre mélangé aux azotates de calcium, de magnésium, de sodium, formant des efflorescences sur les murs des écuries, des caves, des bergeries, etc. La production de ces azotates doit être attribuée à l'oxydation lente de l'ammoniaque fournie par les déjections animales, oxydation qui s'accomplit sous l'influence des corps poreux, comme le sol, les

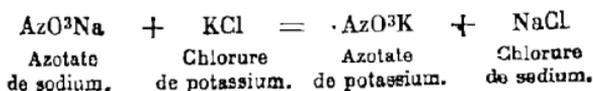
pierres des murs, et donne naissance à de l'acide azotique. Celui-ci se convertit en azotate au contact des carbonates de potassium, de calcium, etc. Cette oxydation lente de l'ammoniaque est prouvée par l'expérience. Un mélange d'ammoniaque et d'air, dirigé sur de l'éponge de platine chauffée, fournit de l'acide azotique.

Dans les pays chauds, où l'on trouve le salpêtre loin des habitations et en dehors de toutes matières animales, sa formation est due vraisemblablement à une double décomposition entre les sels de potassium du sol et l'azotate d'ammoniaque qui prend naissance dans l'atmosphère sous l'influence des orages et est ensuite entraîné par les pluies.

L'azotate de potassium du commerce a diverses origines; dans certaines plaines de la Chine, de l'Inde, de l'Égypte, il vient former des efflorescences à la surface du sol; il suffit de le recueillir et de le purifier par cristallisation.

En Europe, on a retiré longtemps le salpêtre des murs, des vieux plâtras ou de nitrières artificielles dans lesquelles on réunissait les conditions favorables à sa production. Aujourd'hui, on prépare presque tout l'azotate de potassium nécessaire à la consommation industrielle, en décomposant, par le chlorure de potassium, l'azotate de sodium naturel, dont il existe des gisements considérables au Chili et au Pérou.

Quand on mélange des solutions d'azotate de sodium et de chlorure de potassium, il s'opère cette double décomposition partielle, ce partage dont nous avons parlé en traitant des sels, et il se forme d'abord un peu de chlorure de sodium et d'azotate de potassium :



Les solutions sont portées à l'ébullition ; le chlorure de sodium, peu soluble à chaud, se dépose pendant l'évaporation, de sorte que l'équilibre est rompu et qu'une nouvelle portion de sels fait la double décomposition.

Cette transformation de l'azotate de sodium en salpêtre s'opère en dissolvant dans une petite quantité d'eau bouillante 100 kilog. d'azotate de sodium et 87 kilog. 300 grammes de chlorure de potassium. On concentre la liqueur par l'ébullition, et l'on enlève le chlorure de sodium au fur et à mesure qu'il se dépose.

Quand la solution marque 45° Baumé, on la laisse écouler dans des bassins, et on l'agite pendant la cristallisation, afin qu'elle donne de petits cristaux.

Le salpêtre brut doit être raffiné ; on le fait cristalliser une seconde fois en petits cristaux, et, après que ceux-ci sont égouttés, on les lave avec une solution de salpêtre pur, qui déplace le liquide emprisonné dans la masse cristalline et renfermant encore des traces de chlorures de potassium et de sodium.

Le salpêtre destiné à la fabrication de la poudre ne doit pas renfermer plus d'un gramme de chlorure sur trois kilogrammes.

L'azotate de potassium cristallise en prismes réguliers à six pans, ordinairement striés et creux, d'une saveur salée et fraîche. Soumis à l'action de la chaleur, il perd au rouge une partie de son oxygène et se convertit en azotite ; par une plus forte chaleur, l'azotite est ensuite décomposé et laisse de la potasse anhydre.

Il est soluble dans l'eau ; sa solubilité augmente très-rapidement avec la température, car 100 parties d'eau en dissolvent 13,32 à 0°, 74,6 à 45° et 246 à 100°. Il est insoluble dans l'alcool absolu, peu soluble dans l'alcool faible.

Projeté sur des charbons ardents, il fuse en activant

la combustion. Il se comporte en effet comme oxydant; nous avons vu, entre autres exemples, que, mélangé avec de l'antimoine et projeté dans un creuset au rouge, il convertit ce métalloïde en antimoniate de potassium.

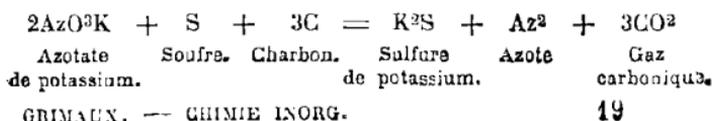
283. L'azotate de potassium, à la dose de 2 à 4 grammes, est prescrit comme diurétique, car il est rapidement éliminé par les reins et active la sécrétion de ces organes. A la dose de 4 à 10 grammes, il agit sur la circulation, qu'il ralentit en diminuant la plasticité du sang. Aussi l'emploie-t-on dans le rhumatisme articulaire aigu.

A la dose de 20 à 30 grammes, administrés en une fois, il est toxique et peut amener la mort.

Dans les cas d'empoisonnement, on le retire des organes ou des matières des vomissements en les faisant bouillir avec de l'eau distillée, filtrant et concentrant la solution. On caractérise les cristaux de nitre recueillis, au moyen des réactions indiquées pour la recherche de l'acide azotique (voyez page 187).

284. *Poudre de guerre.* — Un mélange de salpêtre, de soufre et de charbon s'enflamme à 300°; le nitre abandonne son oxygène au charbon, qu'il transforme en acide carbonique; l'azote est mis en liberté, et le soufre s'unissant au potassium donne du sulfure de potassium. La grande quantité de gaz carbonique et d'azote produits instantanément à une haute température rend compte des effets explosifs de ce mélange, qui n'est autre que la poudre.

La réaction de déflagration de la poudre est représentée par l'équation suivante :



Ces proportions correspondent, pour 100 du mélange, à 74,8 de salpêtre, 11,9 de soufre et 13,3 de charbon. Ce sont à peu près celles qu'on adopte pour la fabrication des poudres. La poudre de guerre française renferme :

Azotate de potassium.....	75,0
Soufre.....	12,5
Carbone.....	12,5

Si l'on calcule le volume de gaz représenté par l'équation précédente, on voit qu'à 0 degré il serait au moins 200 fois plus grand que le volume de la poudre qui lui a donné naissance. Comme la température développée par la réaction est de plus de 1200 degrés, les gaz sont énormément dilatés et occupent un volume considérable.

285. Arsénite de potassium. — On l'emploie en solution pour l'usage médical sous le nom de *liqueur de Fowler*. La liqueur de Fowler se prépare par l'ébullition de 5 grammes d'acide arsénieux, 5 grammes de carbonate de potassium et 500 grammes d'eau distillée. Après dissolution, on laisse refroidir, on ajoute 16 grammes d'alcoolat de mélisse pour aromatiser, et l'on remplace l'eau évaporée pendant l'ébullition, de manière que le tout pèse 500 grammes. 100 grammes de liqueur de Fowler renferment 1 gramme d'acide arsénieux. On la prescrit à la dose de 2 ou 3 gouttes par jour dans tous les cas où l'acide arsénieux est indiqué.

286. Sulfate de potassium SO^4K^2 . — On l'obtient dans la préparation de l'acide azotique par l'action de l'acide sulfurique sur l'azotate de potassium. Il est cristallisé en prismes orthorhombiques à six faces, solubles dans 16 parties d'eau froide et 5 parties d'eau bouillante.

C'est un purgatif peu employé. On ne doit pas le confondre, au point de vue de ses effets, avec le sulfate de sodium; il agit à la dose de 4 à 8 grammes. A la dose de 30 grammes, il est toxique.

287. CARACTÈRES DES SELS DE POTASSIUM. — Ils sont presque tous solubles, incolores et ne présentent pas de réactions colorées, qui les fassent immédiatement reconnaître dans l'analyse.

Le chlorure de platine y produit un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium, très-peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Les sels ammoniacaux donnent également un précipité avec le chlorure de platine, mais le précipité de chlorure de platine et d'ammonium ne laisse que du platine à la calcination, tandis que celui que fournissent les sels de potassium laisse, outre le platine, du chlorure de potassium.

L'acide hydrofluosilicique forme un précipité gélatineux, opalescent, de fluorure double de silicium et de potassium.

Dans les solutions concentrées, l'acide tartrique en excès détermine la formation de crème de tartre ou tartrate acide de potassium, précipité cristallin.

Le sulfate d'alumine donne également dans les solutions concentrées un précipité cristallisé d'alun.

SODIUM

288. — Découvert par Humphry Davy, en même temps que le potassium, le sodium s'obtient par les mêmes procédés. On le prépare en chauffant au rouge le carbonate de sodium avec de la craie et du charbon. Grâce aux perfectionnements apportés par M. H. Deville, le sodium, qui coûtait encore en 1853

de 800 à 1000 francs le kilogramme, ne revient plus aujourd'hui qu'à 8 francs. Son poids atomique est 23; son symbole Na.

Le sodium se rapproche du potassium par ses propriétés; il est moins oxydable et peut être fondu et coulé au contact de l'air, sans prendre feu. Il décompose l'eau moins énergiquement que le potassium, et la chaleur produite n'est pas suffisante pour enflammer l'hydrogène dégagé par un globule de sodium. Mais si l'on enveloppe le sodium dans du papier et qu'on le fixe sur un corps, de manière qu'il ne puisse courir à la surface de l'eau, où il se refroidirait, il décompose l'eau avec flamme comme le potassium.

Récemment coupé, il est d'un blanc d'argent et se ternit rapidement à l'air en se couvrant d'une couche de soude, qui le préserve contre une oxydation plus profonde; aussi n'est-il pas essentiel de le conserver dans l'huile de naphte.

Il fond à 95 degrés et bout au rouge. Sa densité est de 0,97.

Le sodium est très-employé dans les recherches de laboratoire; dans l'industrie, il sert à la fabrication de l'aluminium.

289. **Hydrate de sodium (soude)** NaOH. — La soude se prépare comme la potasse par l'ébullition du carbonate de sodium avec de la chaux, en présence de 12 parties d'eau. Elle est en plaques blanches et dures; exposée à l'air, elle en attire l'humidité pour tomber en déliquescence, puis elle fixe l'acide carbonique et se convertit en carbonate de sodium, qui, étant efflorescent, forme une masse sèche.

Elle agit sur les tissus comme la potasse et peut lui être entièrement comparée au point de vue de ses réactions.

On consomme de grandes quantités de lessive de soude pour la fabrication des savons durs.

290. **Sulfures de sodium.** — Quand on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de soude, il se sépare des cristaux incolores de monosulfure renfermant 9 molécules d'eau de cristallisation $\text{Na}^2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O}$, tandis qu'il reste en solution du sulfhydrate NaHS . Le monosulfure est employé dans la préparation de quelques eaux minérales sulfureuses artificielles. Il entre dans la composition du bain de Barèges.

291. **Chlorure de sodium** NaCl . — Très-répandu dans la nature, le chlorure de sodium se trouve dans le sol de certaines contrées en gisements considérables (sel gemme), ou dissous dans les eaux de la mer et de diverses sources (sel marin).

Les gisements de sel gemme sont nombreux. Les plus importants en Europe sont ceux de Wieliska, près de Cracovie; ils sont exploités depuis le XIII^e siècle, et occupent une longueur de 200 lieues, sur une largeur qui atteint jusqu'à 40 lieues. En France, on exploite les gisements de Dieuze et de Vic, dans le département de la Meurthe, et de Dax, dans le département des Landes.

On extrait le sel gemme comme les pierres des carrières. Il est souvent coloré par des oxydes métalliques ou des matières organiques en jaune, en brun, en rouge, en violet; quelquefois il est mélangé de matières terreuses; on le purifie alors par dissolution, décantation et cristallisation. Dans diverses régions, on opère la dissolution dans la mine même, en y faisant arriver de l'eau, qui, au bout de vingt-quatre heures, est chargée de sel et que l'on retire au moyen de pompes.

Les sources salées sont généralement peu riches en sel et ne pourraient être avantageusement concentrées par la chaleur. On a recours alors à une évaporation naturelle qu'on réalise en versant l'eau de la source sur des masses de fagots placés dans des hangars ouverts (*bâtiments de graduation*); l'eau en filtrant se divise et présente une large surface à l'évaporation. Quand la même eau a traversé plusieurs de ces tas de fagots, elle marque 25 degrés Baumé et renferme de 20 à 22 pour 100 de chlorure de sodium; l'évaporation s'achève par le feu dans des chaudières larges et peu profondes. Il se sépare d'abord un sulfate double de sodium et de calcium désigné sous le nom de *schlot*; puis on décante la solution dans de nouvelles chaudières, où l'on termine l'évaporation et où le sel se dépose. Quant au *schlot*, il est réservé pour l'obtention du sulfate de sodium.

Enfin, l'eau de la mer contient 25 à 27 grammes de chlorure de sodium par litre : l'extraction du sel se fait par évaporation spontanée à l'air libre, pendant les chaleurs de l'été, dans des bassins peu profonds placés près de la mer et appelés *marais salants*. Après avoir laissé l'eau de mer s'éclaircir dans un premier bassin, où elle dépose les matières terreuses tenues en suspension, on l'introduit dans les marais salants, où, après un ou deux jours de chaleur, le sel se sépare. On le recueille, on le réunit en tas sur le banc de terre qui forme la paroi du marais salant, et on laisse le sel s'égoutter et abandonner les sels déliquescents, comme le chlorure de magnésium, dont il était mélangé. On obtient ainsi le gros sel ou sel gris, qui a besoin d'une cristallisation pour être blanc et pur.

292. Le chlorure de sodium cristallise en cubes comme le chlorure de potassium. Quand la cristallisa-

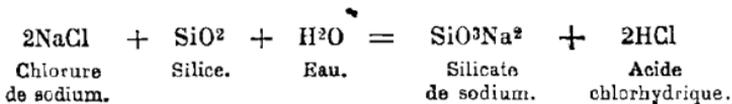
tion se fait tranquillement, les cristaux cubiques s'agglomèrent en *trémies*. On donne ce dernier nom à des sortes de pyramides quadrangulaires creuses, dont les faces sont constituées par une série de gradins.

Le chlorure de sodium est anhydre, mais ses cristaux retiennent de l'eau d'interposition. Quand on le projette sur des charbons ardents, il décrépité par suite du passage brusque de l'eau d'interposition à l'état de vapeur.

100 parties d'eau dissolvent à 13°, 35 parties de chlorure de sodium, et la solubilité n'augmente guère avec la température, car elles n'en dissolvent que 40,4 à 100°. Une eau saturée de sel marin à 100° renferme 29 pour 100 de sel marin, et bout à 108°.

L'eau chargée de sel marin ne se congèle qu'à plusieurs degrés au-dessous de zéro.

Chauffé au rouge, le chlorure de sodium se volatilise sans se décomposer. A la même température, sous l'influence simultanée de l'eau et de la silice, il se décompose avec formation de silicate de sodium et dégagement de gaz chlorhydrique :



On utilise cette réaction pour le vernissage des poteries de grès, sur lesquelles on projette du sel marin humide quand elles sont fortement chauffées, et qui se recouvrent d'un vernis de silicate double de sodium et d'aluminium.

Outre ses usages domestiques, le sel est employé à la préparation de l'acide chlorhydrique et du sulfate de sodium.

293. Carbonate de sodium. — Sous le nom géné-

rique de *soudes*, on désigne dans l'industrie le carbonate de sodium impur. Ce sel se trouve dans les cendres de divers végétaux marins, les *barilles*, les *salsoles*, qui croissent sur les côtes de Languedoc et de Provence. L'incinération de ces végétaux donne la soude naturelle du commerce.

Les cendres des fucus et des varechs qui sont recueillies sur les côtes de Normandie et de Bretagne sont appelées à tort soudes de varechs, car elles ne renferment que très-peu de carbonate de sodium, et sont principalement composées de chlorure de sodium, de sulfate et de chlorure de potassium, et d'un peu d'iodures et de bromures alcalins (voyez BROME, page 99).

Pendant longtemps, toutes les soudes du commerce étaient fournies par l'Espagne et connues sous les noms de soudes d'Espagne, soudes d'Alicante.

A la fin du siècle dernier, quand la République française était en guerre avec l'Europe entière, les relations commerciales furent supprimées, et les soudes d'Espagne ne vinrent plus alimenter notre industrie. La Convention nationale fit appel aux chimistes français, comme elle l'avait déjà fait pour la production de l'acier, l'obtention du salpêtre, la fabrication rapide de la poudre. Nicolas Leblanc, qui depuis plusieurs années s'occupait de transformer en soude le chlorure de sodium, répondit à l'appel de la patrie et fit connaître son procédé.

Pour convertir le sel marin en carbonate de sodium, on commence par le faire passer à l'état de sulfate de sodium, au moyen de l'acide sulfurique, puis on décompose le sulfate de sodium par un mélange de charbon et de calcaire (carbonate de calcium).

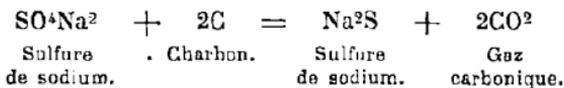
A cet effet, on broie et on mélange intimement sous

des meules verticales, du sulfate de sodium, de la craie et de la houille dans les proportions suivantes :

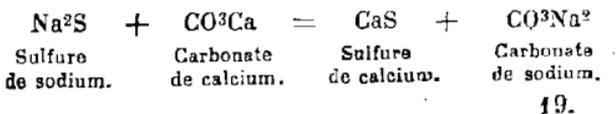
Sulfate de soude.....	1000
Craie	1000
Houille.....	350

On chauffe ce mélange dans des fourneaux à réverbère, à voûte surbaissée, en ayant soin de brasser de temps en temps avec un ringard de fer. Le tout se ramollit à une température rouge et acquiert une consistance pâteuse. Après quatre ou cinq heures de calcination, le mélange demi-fluide est brassé, ramassé à l'aide de râteaux de fer et introduit dans des caisses de tôle où il se refroidit. Immédiatement, on recharge le four de nouveau, de telle sorte que la fabrication est continue. Le produit de cette opération, *soude artificielle brute*, est en masses d'un gris bleuâtre, d'une teneur de 35 à 40 pour 100 de carbonate de soude mélangé d'un peu de soude caustique, et renfermant en outre du charbon et divers sels, principalement du sulfure de calcium.

Dans cette réaction, le charbon s'empare de l'oxygène du sulfate de sodium et le transforme en sulfure :



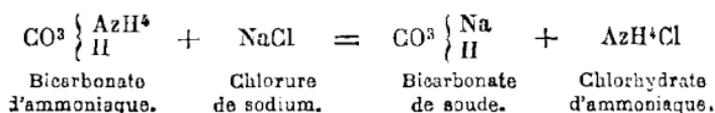
D'autre part, le carbonate de chaux, réagissant à une haute température sur le sulfure de sodium, donne du sulfure de calcium et du carbonate de soude,



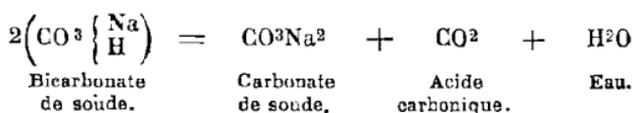
On raffine la soude brute en la lessivant pour laisser les substances insolubles, charbon, craie non décomposée et sulfure de calcium, et évaporant la solution à siccité. Le produit, qui contient de 70 à 80 pour 100 de carbonate de sodium, est livré au commerce sous le nom de sel de soude.

En faisant cristalliser plusieurs fois le sel de soude, on obtient le carbonate de sodium pur.

Depuis quelques années, un nouveau procédé d'obtention du carbonate de soude tend à remplacer celui de Leblanc. Ce procédé, dit à l'ammoniaque, est basé sur la double décomposition du bicarbonate d'ammoniaque et du chlorure de sodium, qui donne naissance à du bicarbonate de soude et à du chlorhydrate d'ammoniaque :



La formation du bicarbonate de soude est due à la faible solubilité de ce sel à froid. Pour le transformer en carbonate neutre, il suffit de le calciner :



Dans ce mode d'obtention, le chlorure de sodium est seul perdu, car on régénère l'ammoniaque du chlorhydrate d'ammoniaque au moyen de la chaux et on utilise l'acide carbonique provenant de la décomposition du bicarbonate de soude en le dirigeant dans l'ammoniaque qu'il sature en partie. L'autre quantité d'acide carbonique nécessaire pour amener la satura-

tion complète de l'ammoniaque est fournie par la combustion du coke.

MM. Schlœsing et Rolland avaient réalisé, dès 1855, la production industrielle du carbonate de soude par le procédé dit à l'ammoniaque; mais, en présence des droits élevés qu'une administration inintelligente maintenait sur le chlorure de sodium destiné à être transformé en sel de soude, ce procédé ne put lutter contre celui de Leblanc. Il a été repris en Belgique par M. Solvay, qui a perfectionné le mode opératoire et fournit aujourd'hui à l'industrie une grande quantité de carbonate de sodium.

Le carbonate de sodium cristallise en gros prismes rhomboïdaux, transparents, renfermant 10 molécules d'eau de cristallisation, ce qui correspond à 62 pour 100 d'eau; il est représenté par la formule $\text{CO}^3\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$.

Ces cristaux sont efflorescents; exposés à l'air, ils perdent de l'eau et deviennent opaques. Par l'action de la chaleur, ils fondent dans leur eau de cristallisation, qui s'évapore peu à peu; au rouge, le carbonate de sodium subit la fusion ignée sans se décomposer.

Le sel cristallisé se dissout dans l'eau, et son maximum de solubilité est à 38 degrés :

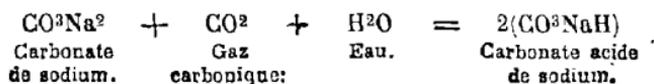
100 p. d'eau dissolvent.....	à 14°	60,4 p. de sel.
— à 36°	83,3 p. —
— à 38°	1666 p. —
— à 104°	445 p. \—

Il est insoluble dans l'alcool, tandis que la soude y est soluble; ce caractère permet de les séparer. Sa saveur est caustique; il bleuit le papier rouge de tournesol.

Le carbonate de soude est employé dans des fabri-

cations diverses, qui en consomment des quantités considérables. Il sert au blanchiment du fil et du coton ; traité par la chaux, il donne la solution de soude caustique, appelée *lessive des savonniers*, employée pour la fabrication des savons ordinaires, etc. On fabrique annuellement environ 230 millions de kilogrammes de sel de soude en France, et 322 millions en Angleterre.

294. **Bicarbonate de sodium** CO^3NaH . — Le bicarbonate de sodium, carbonate acide ou sel de Vichy, prend naissance par l'action du gaz carbonique sur le carbonate neutre :



On le prépare en grand à Vichy en utilisant l'acide carbonique qui sort spontanément des sources. Le gaz carbonique est dirigé dans des chambres où du carbonate de soude est étendu sur des toiles claires. Comme le carbonate neutre renferme 10 molécules d'eau de cristallisation, et que le bicarbonate formé est anhydre, il s'écoule de l'eau qui entraîne un peu des deux carbonates, ainsi que les sels étrangers contenus dans le sel de soude du commerce.

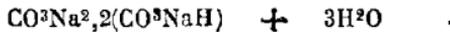
Le bicarbonate de sodium est incolore, cristallisé en prismes rectangulaires à quatre pans, d'une réaction et d'une saveur alcalines, peu solubles dans l'eau. Par l'ébullition de sa solution, il perd du gaz carbonique et passe à l'état de carbonate neutre.

Ce sel est employé à la préparation des eaux gazeuses ; dans les petits appareils à eau de Seltz artificielle, on fait réagir l'acide tartrique sur le bicarbonate de sodium.

Il est prescrit en médecine comme antiacide dans certaines formes de dyspepsie, et contre les affections calculeuses ; c'est à lui que les eaux de Vichy doivent leurs propriétés.

295. **Sesquicarbonat de sodium.** — On trouve en Égypte, en Hongrie et en Amérique un carbonate de sodium, appelé *natron*, qui a été longtemps, avec les sodes d'Espagne, une des sources du carbonate de soude du commerce.

Ce sel est une combinaison de carbonate neutre (une molécule) et de carbonate acide (deux molécules), cristallisant avec trois molécules d'eau :



Ce sesquicarbonat est inaltérable à l'air ; mais par l'ébullition de sa solution il perd de l'acide carbonique et passe à l'état de carbonate neutre.

296. **Alcalimétrie.** — Les potasses et les sodes du commerce n'ont de valeur que par la quantité de potasse KHO ou de soude NaOH qu'elles peuvent fournir. Pour doser la potasse ou la soude correspondant aux carbonates contenus dans les sels du commerce, on a recours au procédé d'analyse appelé *alcalimétrie* et basé sur les faits suivants :

1° La potasse et la soude libres ou à l'état de carbonates bleuissent la teinture rouge de tournesol.

2° Les acides énergiques saturent ces alcalis de manière à donner des sels neutres, de telle sorte qu'après neutralisation par les acides, une seule goutte d'un acide même étendu ramène au rouge le tournesol bleui par les alcalis. On sait qu'une molécule d'acide sulfurique SO^4H^2 , pesant 98, neutralise deux molécules d'hydrate de potassium KHO, pesant chacune 56,

c'est-à-dire que 98 parties de SO^4H^2 neutralisent 112 de potasse.

Par conséquent, si une quantité quelconque de potasse du commerce sature 98 grammes d'acide sulfurique, c'est que cette quantité renfermait 2×56 ou 112 d'hydrate de potassium.

Ceci posé, voici comment on opère. On prend de l'acide marquant 66° Baumé, on le distille en rejetant les premières portions, et l'on recueille le second tiers, qui est de l'acide SO^4H^2 à peu près pur. On pèse 98 grammes de cet acide, on l'introduit dans un flacon d'un litre jaugé, et on l'étend d'eau de manière à avoir un litre de liquide après refroidissement. 50 centimètres cubes de cette liqueur renferment 4^{gr},9 d'acide sulfurique, c'est-à-dire une quantité suffisante pour saturer 5^{gr},6 d'hydrate de potassium KHO ou 4^{gr},7 de la potasse supposée anhydre et représentée par la formule K^2O . C'est à cet oxyde anhydre qu'on est convenu de rapporter le titre des potasses du commerce.

Ceci fait, on introduit les 50 centimètres cubes de la liqueur dans une burette graduée en demi-centimètres cubes : ils occupent donc 100 divisions. On pèse 4^{gr},7 de la potasse à essayer, on les dissout dans l'eau, on ajoute de la teinture bleue de tournesol et l'on verse goutte à goutte la liqueur acide, jusqu'à ce que le tournesol passe au rouge vif.

Il est évident qu'à ce moment toute la potasse est saturée.

Si pour arriver à ce résultat il avait fallu employer les 100 divisions de la burette, correspondant à 4^{gr},9 d'acide sulfurique, c'est que les 4^{gr},7 de potasse essayée eussent été de l'oxyde anhydre K^2O . S'il n'en a fallu que 60 divisions, c'est que les 4^{gr},7 de potasse essayée renfermaient 60 pour 100 d'oxyde anhydre K^2O .

Toutes les fois qu'on indique le titre d'une potasse en disant qu'il est de 60, 70, 80, etc., on veut dire qu'elle renferme 60, 70, 80, etc., pour 100 d'oxyde anhydre K^2O . On transforme facilement ce chiffre en la quantité correspondante d'hydrate de potassium KHO, puisque 94 parties d'oxyde K^2O correspondent à 112 d'hydrate KHO. L'essai se fait de même avec les sodes; seulement la molécule d'hydrate de sodium NaOH étant 40, et celle de l'oxyde Na^2O étant 62, on prend, pour les 50 centimètres cubes de liqueur acide renfermant 4,9 d'acide sulfurique, un échantillon de soude du poids de 3^{gr},1, puisque 98 grammes d'acide sulfurique saturent 62 grammes d'oxyde de sodium Na^2O .

297. **Azotate de sodium** AzO^3Na . — Ce sel, cristallisé en rhomboèdres qui se rapprochent du cube, se trouve en gisements importants au Chili et au Pérou: de là son nom de *nitre cubique du Chili*. Comme il attire légèrement l'humidité de l'air, il ne peut remplacer l'azotate de potassium dans la fabrication de la poudre. Par double décomposition avec le chlorure de potassium, il fournit du salpêtre; on l'emploie aussi pour obtenir l'acide azotique.

298. **Arséniate de sodium** AsO^4Na^3 . — Cet arséniate neutre est le seul employé; on le prépare en chauffant au rouge un mélange de 126 parties d'anhydride arsénieux et de 200 parties d'azotate de sodium. Il se forme de l'arséniate disodique AsO^4Na^2H , qu'on dissout dans l'eau bouillante et qu'on sature par le carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline. La liqueur filtrée et évaporée donne de l'arséniate neutre cristallisé en prismes à six pans. La solution de ce sel dans l'eau, dans les proportions de cinq centigrammes pour 30 grammes d'eau, constitue la *liqueur arsenicale de Pearson*.

299. **Hypochlorite de sodium.** — Ce sel se prépare, comme le sel correspondant de potassium, par l'action d'un courant de chlore sur une solution étendue et froide de soude. Outre l'hypochlorite ClONa , il se forme en même temps du chlorure de sodium. Le mélange de ces deux sels dissous dans l'eau est aussi connu sous les noms de *chlorure d'oxyde de sodium* et de *liqueur de Labarraque*. C'est l'hypochlorite de soude qu'on emploie le plus souvent comme désinfectant dans le traitement des plaies.

300. **Sulfate de sodium.** — Le sulfate de sodium ou de soude, qui cristallise avec dix molécules d'eau, $\text{SO}^4\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$, a été découvert par Glauber. Appelé aussi *sel de Lorraine*, *sel admirable de Glauber*, le sulfate de sodium se trouve dans plusieurs sources, à Château-Salins, Moyenvic, Dieuze. Il se rencontre en dépôts considérables dans les vallées de l'Èbre, où on l'exploite. Il s'extrait des eaux de la mer et des sources salées ; on le prépare en grand par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium, opération qui fournit en même temps de l'acide chlorhydrique.

Le sulfate de soude n'existe qu'en petites quantités dans les eaux de la mer, qui contiennent du sulfate de magnésium et du chlorure de sodium ; mais, lorsque ces deux derniers sels sont en présence et qu'on abaisse la température au-dessous de zéro, il se fait une double décomposition, du sulfate de sodium se dépose à l'état de cristaux, et il reste en solution du chlorure de magnésium très-soluble.

M. Balard a appliqué cette réaction aux eaux-mères des marais salants, et a créé une industrie nouvelle en utilisant ces eaux-mères, qui jusqu'alors étaient rejetées, et d'où il retire du sulfate de sodium et du chlorure de potassium. Après qu'on a recueilli le chlo-

rure de sodium, on laisse évaporer les eaux mères jusqu'à production d'un premier dépôt formé de sulfate de magnésium mélangé d'un peu de chlorure de sodium ; puis on les décante, on les abandonne de nouveau à l'évaporation, et l'on recueille un second dépôt de chlorure double de magnésium et de potassium.

Le premier dépôt est dissous dans l'eau et additionné d'un excès de chlorure de sodium, parce que le sulfate de sodium est moins soluble dans une eau chargée de sel marin que dans l'eau pure. A l'aide d'un appareil à production de froid, on soumet cette solution au refroidissement, la double décomposition s'opère, il se sépare du sulfate de sodium, et le chlorure de magnésium reste dans les eaux-mères.

Quant au second dépôt formé de chlorure double de magnésium et de potassium, il est dissous à chaud dans l'eau, et, par l'évaporation de la solution, du chlorure de potassium presque pur se dépose.

Dans toutes ces opérations, on obtient une grande quantité de chlorure de magnésium, mais ce sel est sans emploi.

Le sulfate de sodium est incolore, d'une saveur fraîche et amère ; il cristallise en grands prismes renfermant 10 molécules d'eau. Abandonné à l'air, il perd une partie de son eau et s'effleurit. Quand il se dépose de ses solutions aqueuses à une température supérieure à 35 degrés, il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

100 parties d'eau dissolvent 321 parties de sel cristallisé à 33 degrés et 210 parties à 103 degrés. Le maximum de solubilité est à la température de 33 degrés.

Les solutions de sulfate de soude présentent à un haut degré le phénomène de la sursaturation.

Ce sel sert principalement à la fabrication de la

soude artificielle. En médecine, il est employé comme purgatif doux et sûr, à la dose de 30 à 50 grammes.

301. Sulfite de sodium $\text{SO}^3\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$. — Il cristallise en prismes obliques, d'une saveur sulfureuse, très-solubles, et dont la solution s'altère au contact de l'air, le sulfite absorbant de l'oxygène et se convertissant en sulfate.

On le prépare en dirigeant un courant de gaz sulfureux dans une solution de carbonate de soude.

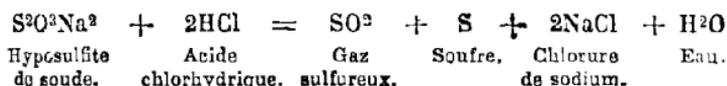
Le sulfite de sodium remplace l'acide sulfureux dans le blanchiment de la laine et de la paille. Comme l'acide sulfureux, il empêche la putréfaction et la fermentation : aussi sert-il dans les amphithéâtres d'anatomie pour la conservation des cadavres. On injecte dans les vaisseaux une solution de sulfite marquant 25 degrés Baumé.

On emploie le sulfite de soude dans les papeteries sous le nom d'*antichlore* pour enlever les dernières traces de chlore et d'acide chlorhydrique qui restent dans la pâte des chiffons après le blanchiment, et qui seraient une cause d'altération pour le papier.

Outre le sulfite neutre, on connaît un sulfite acide ou bisulfite SO^3NaH , employé dans certaines recherches de chimie organique, et que l'on prépare en traitant le carbonate de soude par un excès de gaz sulfureux.

302. Hyposulfite de sodium $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Obtenu par l'ébullition d'une solution de sulfite neutre avec un excès de soufre, il est en grands prismes rhomboïdaux, incolores, inodores, très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Par l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation. En opérant cette fusion dans un matras de verre, que l'on scelle immédiatement, on obtient une solution qui présente le phénomène de la sursaturation.

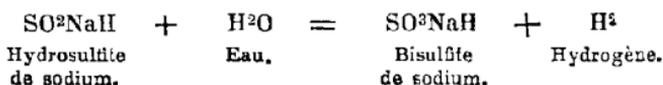
Traité par les acides, il dégage du gaz sulfureux et donne un précipité laiteux de soufre :



Il dissout le chlorure, le bromure et l'iode d'argent qui n'ont pas été influencés par la lumière; on l'utilise en photographie pour fixer les images (voyez PHOTOGRAPHIE).

303. **Hydrosulfite de sodium** SO^2NaH . — Ce sel, découvert par M. Schützenberger, se prépare par l'action du zinc sur les solutions concentrées de bisulfite de sodium. On ajoute au produit de la réaction 7 ou 8 fois son poids d'alcool. Il se précipite du sulfite de zinc et du sulfite neutre de sodium, tandis que l'alcool retient l'hydrosulfite; au bout de quelques instants, la solution décantée se prend en une masse de fines aiguilles d'hydrosulfite.

Ce sel est un réducteur énergique; car il est peu stable et se décompose en bisulfite et en hydrogène, qui exerce l'action réductrice :



Il est employé pour la réduction de l'indigo bleu en indigo blanc, et pour le dosage de l'oxygène.

304. **Borate de sodium** (*borate de soude* ou *borax*). — Ce sel se forme par l'ébullition de 12 parties de carbonate de soude cristallisé, 10 parties d'acide borique et 15 parties d'eau. Quand il se dépose de sa solution à une température inférieure à 60 degrés, il est en prismes renfermant 10 molécules d'eau, $\text{Bo}^4\text{O}^7\text{Na}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$. Au

dessus de 60°, il cristallise en octaèdres avec 5 molécules d'eau seulement, $\text{Bo}^4\text{O}^7\text{Na}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$.

Le borax cristallisé soumis à l'action de la chaleur fond dans son eau de cristallisation en se boursoufflant ; puis au rouge il éprouve la fusion ignée et se prend en une masse transparente et vitreuse. Fondu, il dissout les oxydes métalliques en donnant avec eux des borates diversement colorés, qui permettent de reconnaître la nature des oxydes métalliques. Aussi l'emploie-t-on dans les essais au chalumeau.

Il se dissout dans 12 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante : il est insoluble dans l'alcool. Il possède une réaction et une saveur légèrement alcalines.

L'acide borique renferme BoO^3H^3 ; on connaît quelques borates correspondant à cette formule. Mais les molécules de l'acide borique possèdent la propriété de s'accumuler en éliminant de l'eau et donnant des anhydrides condensés. Le borax correspond à un acide polyborique $\text{Bo}^4\text{O}^7\text{H}^2$, résultant de la condensation de 4 molécules d'acide borique BoO^3H^3 avec élimination de 5 molécules d'eau :



La propriété du borax de dissoudre les oxydes métalliques le fait employer dans les soudures métalliques ; on projette du borax en poudre sur les pièces à souder et on les porte au rouge ; le borax dissout l'oxyde qui recouvrait les surfaces métalliques, et permet à la soudure de se fixer sur le métal.

En médecine, le borax est prescrit sous forme de gargarisme dans les affections aphteuses et les inflammations de la bouche.

Il empêche la fermentation alcoolique et la fermentation putride.

305. **Silicate de sodium.** — Lorsqu'on fond au rouge la silice avec de la soude ou du carbonate de soude, on obtient un silicate dont les propriétés varient suivant la proportion des matières employées. Lorsque la soude prédomine, le silicate présente l'aspect d'une matière vitrifiée, transparente, soluble dans l'eau; c'est ce qu'on appelle le *verre soluble*. Les verres ne sont en effet que des mélanges de silicates alcalins et de silicate de chaux, d'alumine, etc. (voyez *Poteries et verres*).

Avec la potasse et le carbonate de potasse, on obtient des silicates analogues aux silicates de soude.

Le *silicate de potasse*, appelé autrefois *liqueur des cailloux*, est employé en chirurgie pour la préparation des appareils inamovibles, à la place du plâtre ou de la dextrine.

Le silicate de soude est employé pour rendre imperméables les pierres poreuses.

306. **CARACTÈRES DES SELS DE SODIUM.** — Les sels de sodium sont difficiles à reconnaître, car ils ne présentent que des caractères négatifs. Ils ressemblent aux sels de potassium, fournissent comme eux dans certaines conditions un alcali énergique, soluble, bleuissant le papier de tournesol, un carbonate soluble, indécomposable par la chaleur; mais ils ne sont pas précipités par l'acide tartrique ou le chlorure de platine. Ils ne donnent de précipité qu'avec un seul réactif, le pyroantimoniate de potassium, dont nous avons indiqué le mode de préparation (voyez ANTIMOINE, § 216).

CHAPITRE XV

AMMONIUM. — ARGENT. — LITHIUM

Théorie de l'ammonium. — Sulfures d'ammonium. — Chlorure, carbonate, sulfate, azotate d'ammonium. — Caractères des sels ammoniacaux. — Lithium. — Sels de lithine.

Argent. — Chlorure, azotate d'argent. — Caractères des sels d'argent. — Photographie. — Relations des métaux monoatomiques.

AMMONIUM

307. **Théorie de l'ammonium.** — Le gaz ammoniac libre ou en solution s'unit directement aux acides, et les combinaisons qui en résultent présentent les mêmes caractères et affectent la même forme que les sels de potassium. Ils sont comparables à ceux-ci, font comme eux la double décomposition, se comportent comme des sels et paraissent résulter de la substitution d'un métal à l'hydrogène des acides.

La combinaison formée par l'acide chlorhydrique et le gaz ammoniac (chlorhydrate d'ammoniaque) renferme AzH^3, HCl ; le sulfate d'ammoniaque formé par l'union d'une molécule d'acide sulfurique et de deux molécules de gaz ammoniac est $\text{SO}^4\text{H}^2(\text{AzH}^3)^2$. De telles formules diffèrent complètement des formules des sels de potassium. Mais l'analogie reparait tout entière si l'on suppose qu'un groupe d'éléments, AzH^1 ,

joue le rôle d'un métal monoatomique, d'un métal composé, fonctionnant comme le potassium, et se substituant à l'hydrogène des acides pour donner les sels ammoniacaux.

Dans cette hypothèse, le groupe AzH^4 étant le métal composé *ammonium*, les sels ammoniacaux sont représentés par des formules analogues aux formules des sels de potassium avec lesquels ils sont isomorphes :

$(AzH^4)Cl$	KCl
Chlorure d'ammonium (chlorhydrate d'ammoniaque).	Chlorure de potassium.
$SO^4(AzH^4)^2$	SO^4K^2
Sulfate d'ammonium.	Sulfate de potassium.
AzH^4I	KI
Iodure d'ammonium.	Iodure de potassium, etc.

Telle est la théorie de l'ammonium due à Ampère et développée par Berzelius. Elle se base sur les faits et les raisonnements suivants :

1° Lorsqu'on électrolyse la potasse ou un sel de potassium en prenant pour électrode négative une capsule de platine pleine de mercure dans laquelle est placée la combinaison à électrolyser, on constate que le potassium mis en liberté s'allie au mercure. En opérant de même avec le chlorhydrate d'ammoniaque, on voit le mercure se gonfler, prendre une consistance butyreuse, et donner un amalgame renfermant le métal composé *ammonium*, métal peu stable, car l'amalgame se détruit rapidement en dégageant du gaz ammoniac AzH^3 et de l'hydrogène H.

2° Les sels d'ammonium sont de véritables sels présentant tous les caractères de cet ordre de composés,

faisant la double décomposition et rentrant dans les lois de Berthollet.

3° Ils sont isomorphes avec les sels de potassium.

Dans cette théorie, l'hydrate d'ammonium, comparable à l'hydrate de potassium KOH, serait AzH^4,OH .

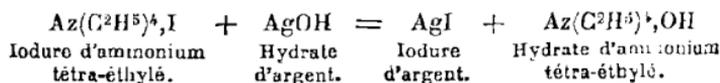
Cet hydrate n'est pas stable; il n'existe qu'en solution, et, si l'on veut l'isoler, il se scinde en eau et en gaz ammoniac AzH^3 . Mais ce peu de stabilité de l'hydrate d'ammoniaque n'est pas un argument contre la théorie de l'ammonium, car il existe des hydrates très-stables, doués de réactions aussi énergiques que celles de la potasse, et qui renferment un métal composé analogue à l'ammonium.

On désigne sous le nom d'*ammoniaques composées* des corps qui résultent du remplacement partiel ou total de l'hydrogène du gaz ammoniac par des radicaux hydrocarbonés ou radicaux alcooliques; tels sont l'éthylamine $AzH^2(C^2H^5)$, la diéthylamine $AzH(C^2H^5)^2$, la triéthylamine $Az(C^2H^5)^3$, dans lesquelles l'hydrogène de AzH^3 est remplacé par 1, 2 ou 3 groupes C^2H^5 , ce groupe appelé *éthyle* fonctionnant comme mono-atomique (voyez *Chimie organique élémentaire*, page 74).

La triéthylamine $Az(C^2H^5)^3$ chauffée avec de l'iodure d'éthyle C^2H^5I s'y combine directement, et le produit de la réaction, sel blanc, cristallisable, est comparable à l'iodhydrate d'ammoniaque ou iodure d'ammonium :



L'hydrate correspondant à cet iodure s'obtient par l'action de l'hydrate d'argent :



Cet hydrate est analogue à l'hydrate d'ammonium AzH^4,OH ; mais, tandis que nous ne pouvons isoler celui-ci de sa solution, l'hydrate d'ammonium tétra-éthylé est stable; il se présente en masses blanches, incolores, caustiques, saponifiant les graisses, précipitant les oxydes métalliques, ressemblant entièrement à la potasse, avec laquelle on pourrait le confondre, n'était l'action de la chaleur, qui le détruit facilement.

L'existence de cet hydrate et d'un grand nombre d'autres hydrates d'ammonium composés est une des preuves les plus importantes sur lesquelles s'étaye la théorie de l'ammonium.

Cette théorie, rendant compte des relations évidentes des sels ammoniacaux et des sels potassiques, représentant les uns et les autres par des formules analogues, présente l'avantage de simplifier l'enseignement et d'amener dans l'exposé des faits une unité précieuse.

Excepté l'hydrate d'ammonium AzH^4,OH , l'oxyde $(AzH^4)^2O$ correspondant à l'oxyde K^2O , tous les sels du potassium et du sodium que nous avons étudiés ont leurs correspondants dans la série de l'ammonium.

308. Sulfures d'ammonium. — On en connaît plusieurs; un seul est employé: c'est le *monosulfure d'ammonium* $(AzH^4)^2S$, appelé ordinairement *sulfhydrate d'ammoniaque*. On prépare sa solution aqueuse en saturant le gaz sulfhydrique par de l'ammoniaque liquide et ajoutant une quantité d'ammoniaque égale à celle qui a été saturée. Il se forme d'abord du sulfhydrate d'ammonium AzH^4,HS , qui par l'addition d'ammoniaque se convertit en sulfure $(AzH^4)^2S$.

Le sulfhydrate d'ammoniaque fait la double décomposition avec un grand nombre de sels métalliques en précipitant des sulfures métalliques insolubles; aussi

sa solution est-elle d'un fréquent emploi dans l'analyse pour reconnaître et séparer les métaux.

Ce sulfure d'ammonium $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$ s'obtient en cristaux incolores, brillants, par l'union directe du gaz sulfhydrique sec et d'un excès de gaz ammoniac. Il est très-soluble, volatil, d'une odeur piquante, très-vénéneux. Il constitue les émanations dangereuses des fosses d'aisances, que les ouvriers désignent sous le nom de *plomb*.

309: **Chlorure d'ammonium** (*chlorhydrate d'ammoniaque, sel ammoniac*) AzH^4Cl . — Il se trouve à l'état de masses sublimées dans les fentes des laves volcaniques du Vésuve, de l'Etna et dans les solfatares de Naples. Il se produit aussi par la combinaison directe de l'acide chlorhydrique et du gaz ammoniac, soit à l'état sec, soit en solution.

Pendant longtemps, tout le chlorhydrate d'ammoniaque consommé dans les arts provenait de l'Égypte, où il était préparé par la sublimation de la suie formée dans la combustion de la fiente de chameau. Aujourd'hui, on se le procure en utilisant les eaux ammoniacales fournies par la putréfaction des urines ou par le lavage du gaz d'éclairage.

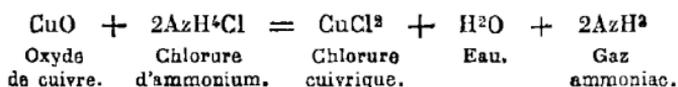
Ces eaux ammoniacales sont mélangées avec un lait de chaux et distillées; le gaz ammoniac est recueilli dans de l'acide chlorhydrique, que produisent à bon marché et en quantité considérable les fabriques de soude artificielle. La solution est concentrée, puis décolorée en partie par une filtration à chaud sur le noir animal; par le refroidissement, elle dépose le sel ammoniac. D'ordinaire, le sel est purifié par sublimation dans de grandes chaudières; il vient se condenser sur la partie concave des couvercles de fonte et se réunit en gros pains volumineux concavo-convexes. C'est

sous cette forme qu'il se trouve dans le commerce.

Le chlorure d'ammonium cristallise en petits octaèdres, quelquefois en cubes groupés en feuilles de fougère. Il présente une certaine flexibilité qui le rend difficile à pulvériser.

Sa saveur est fortement salée. Il est soluble dans l'eau, qui en dissout environ les deux cinquièmes de son poids à la température ordinaire, et cette dissolution est accompagnée d'un abaissement sensible de température. A l'ébullition, l'eau en dissout son propre poids. Il est peu soluble dans l'alcool faible, insoluble dans l'alcool absolu.

Par l'action de la chaleur, il se volatilise sans fondre. Chauffé avec des oxydes métalliques, comme l'oxyde de cuivre, il donne de l'eau, du gaz ammoniac et un chlorure volatil :



Cette propriété le fait employer pour décaper le cuivre, le fer, le laiton, et débarrasser leur surface des oxydes, dans l'étamage, le zincage ou la soudure de ces métaux. C'est là son principal usage.

Dans les laboratoires, on l'emploie pour l'obtention du gaz ammoniac en le chauffant avec de la chaux vive.

En médecine, le chlorure d'ammonium n'est usité qu'à l'extérieur comme stimulant, en gargarismes dans les angines chroniques, et en collyres dans les inflammations de la sclérotique.

310. Carbonate d'ammonium. — Le *carbonate neutre* $\text{CO}^2(\text{AzH}^4)^2$ n'existe qu'en solution. Le carbonate d'ammoniaque des pharmacies est constitué par

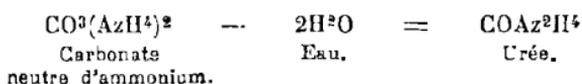
du *sesqui-carbonate d'ammonium*, combinaison de carbonate neutre et de bicarbonate cristallisant avec 2 molécules d'eau, $\text{CO}^3(\text{AzH}^4)^2, 2\text{CO}^3\text{AzH}^4, \text{H} \vdash 2\text{H}^2\text{O}$. On le prépare en chauffant au rouge naissant, dans une cornue de fonte, un mélange de 1 partie de chlorure d'ammonium et de 2 parties de craie (carbonate de calcium). Le carbonate d'ammoniaque volatil se rend dans les récipients.

Récemment cristallisé par dissolution dans l'ammoniaque, il est en cristaux transparents qui s'altèrent promptement à l'air en dégageant de l'ammoniaque et se transformant en une masse blanche de bicarbonate d'ammonium $\text{CO}^3\text{AzH}^4, \text{H}$. Aussi son odeur est très-ammoniacale et sa réaction fortement alcaline.

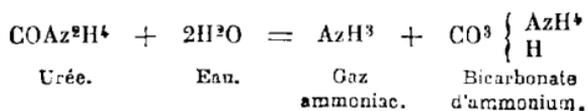
Il se produit également du carbonate d'ammoniaque par la distillation sèche des matières organiques.

Le *bicarbonate d'ammonium* est le plus stable des trois carbonates; c'est en lui que se transforment les deux autres. Le bicarbonate se forme aussi dans la putréfaction des urines, par la transformation de l'urée.

L'urée représente du carbonate neutre d'ammonium, moins 2 molécules d'eau :



Pendant la putréfaction des urines, l'urée assimile ces deux molécules d'eau et passe à l'état de carbonate neutre d'ammonium, qui se dédouble immédiatement en gaz ammoniac et bicarbonate d'ammonium :

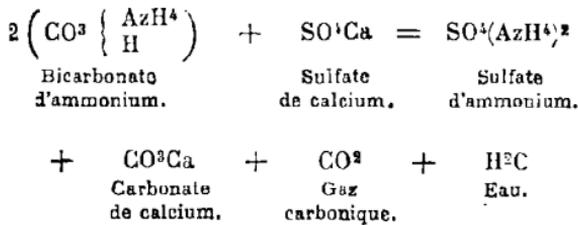


Un mélange sec de chlorure d'ammonium et de carbonate de potassium dégage lentement du carbonate d'ammoniaque; c'est ce mélange, appelé *sel volatil anglais*, dont on remplit les flacons de poche.

Appliqué à l'extérieur, le carbonate d'ammoniaque agit comme rubéfiant. A l'intérieur, à la dose de 1 à 10 grammes, dans les 24 heures, il est diaphorétique comme l'ammoniaque. Sous le nom de *sel volatil de corne de cerf*, on prescrivait autrefois le carbonate d'ammoniaque impur, mélangé de produits empyreumatiques, que l'on obtenait par la distillation sèche de la corne de cerf. On emploie le carbonate d'ammoniaque dans la pâtisserie et dans la fabrication du pain d'épice pour faire lever la pâte.

311. **Sulfate d'ammonium** $\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2$. — Les eaux ammoniacales provenant de la préparation du gaz d'éclairage ou de la putréfaction des urines sont distillées avec de la chaux, et le gaz ammoniac est recueilli dans l'acide sulfurique. La solution concentrée donne du sulfate d'ammonium qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

On peut aussi préparer le sulfate d'ammonium en traitant les eaux ammoniacales (qui renferment du carbonate d'ammoniaque) par le sulfate de chaux :



Il est en prismes rhomboïdaux droits, anhydres; il est isomorphe avec le sulfate de potassium. Il se dis-

sout dans son poids d'eau bouillante et dans deux fois son poids d'eau froide; il est insoluble dans l'alcool. Il sert comme engrais et est employé pour la fabrication de l'alun ammoniacal ou sulfate double d'aluminium et d'ammonium.

312. **Azotate d'ammonium** AzO^3, AzH^4 . — Obtenu par double décomposition avec le sulfate d'ammonium et l'azotate de potassium, il est en prismes hexagonaux très-solubles dans l'eau. Cette dissolution amène un abaissement considérable de température. 1 partie d'eau à 10° étant mélangée de 1 partie d'azotate d'ammonium, la température s'abaisse à 16° au-dessous de zéro. Sous le nom de *sel réfrigérant*, on se sert de l'azotate d'ammonium pour obtenir de petites quantités de glace. Ce sel est avantageux, car il suffit d'évaporer sa solution pour le régénérer.

Soumis à l'action de la chaleur, l'azotate d'ammonium se dédouble en eau et protoxyde d'azote Az^2O (voyez PROTOXYDE D'AZOTE, § 147).

313. **CARACTÈRES DES SELS AMMONIACAUX.** — Les sels ammoniacaux ont une saveur fraîche et salée; ils sont volatils et solubles dans l'eau. L'action du courant électrique les dédouble comme les autres sels; au pôle positif, on trouve l'acide et de l'oxygène; au pôle négatif se rendent les éléments de l'ammonium, gaz ammoniac et hydrogène.

Comme les sels de potassium et de sodium, ils ne sont précipités ni par l'hydrogène sulfuré, ni par les sulfures. En solutions concentrées, ils sont précipités par l'acide tartrique employé en excès. Avec le chlorure de platine, ils donnent un précipité jaune de chlorure double de platine et d'ammonium.

On distingue facilement les sels ammoniacaux par l'action des alcalis. Chauffés avec de la chaux éteinte

dans un tube fermé, ils dégagent du gaz ammoniac que l'on reconnaît à son odeur, à son action sur le papier rouge de tournesol, et aux fumées blanches qui se produisent par le contact d'une baguette de verre mouillée d'acide chlorhydrique.

LITHIUM

314. — Le lithium est un métal d'un blanc d'argent, d'une densité de 0,59 et fondant à 180°. Il décompose l'eau à la température ordinaire, mais la chaleur dégagée par la réaction n'est pas suffisante pour enflammer l'hydrogène qui se dégage.

Son symbole est Li et son poids atomique 7.

Les sels de lithium se trouvent en petites quantités dans certaines roches et dans quelques eaux minérales.

On extrait le lithium surtout de la lépidolithe, silicate d'alumine, de potasse et de lithium, qui renferme 3 à 6 0/0 de cette dernière. La lépidolithe se rencontre en Bohême, en Saxe et en France dans le département de la Haute-Vienne.

Le carbonate de lithium Co^3Li^2 est un sel blanc, cristallisable, peu soluble dans l'eau. Il est décomposé par la chaleur en acide carbonique et oxyde de lithium (lithine), ce qui le distingue des carbonates de sodium et de potassium.

Il est employé en médecine contre la gravelle et la goutte.

ARGENT

315. — L'argent natif est assez rare; les minerais exploités sont le sulfure, le sulfo-antimoniure et le

chlorure. Il se rencontre aussi mélangé aux minerais de cuivre et de plomb, et l'on en extrait une notable quantité de plomb argentifère.

Deux méthodes principales sont usitées pour retirer l'argent de ses minerais : ce sont la méthode saxonne et la méthode américaine.

316. *Méthode saxonne.* — En Saxe, on exploite un minerai qui renferme du sulfure de fer, du sulfure de cuivre et du sulfure d'argent. Après avoir été réduit en poudre, le minerai est mélangé avec 10 pour 100 de chlorure de sodium et soumis au grillage dans un four à réverbère. Par la combustion à l'air, les sulfures se convertissent en sulfates qui réagissent sur le chlorure de sodium, donnent du sulfate de sodium, du chlorure de cuivre, du chlorure de fer et du chlorure d'argent. Après ce grillage, le minerai est passé au crible, réduit en poudre et introduit, avec de l'eau et des lames de fer forgé, dans de grands tonneaux tournant autour d'un axe central. Après une heure de rotation, on verse du mercure dans les tonneaux, qu'on fait tourner de nouveau. Dans la première phase de l'opération, le fer décompose le chlorure d'argent, donne du chlorure de fer et met en liberté le métal précieux. Mais celui-ci est disséminé dans la masse; c'est pour le réunir qu'on agite le tout avec le mercure avec lequel l'argent se combine. On soutire le mercure, on le filtre sur des toiles; l'excès de mercure liquide passe, et il reste sur la toile un amalgame solide contenant 17 à 18 pour 100 d'argent. On soumet cet amalgame à la distillation; le résidu renferme tout l'argent de l'amalgame, mais impur, et retenant environ 28 pour 100 de cuivre et 3 pour 100 de plomb. On purifie l'argent par quelques fusions à l'air libre pendant lesquelles les autres métaux s'oxydent en partie. On livre l'argent

au commerce quand il ne renferme plus que 25 pour 100 de cuivre.

317. *Méthode américaine.* — Dans ce procédé, employé au Mexique dès 1557, on broie le minerai additionné de sel marin et de magistral, nom que l'on donne à du sulfate de cuivre impur provenant de la calcination du sulfure double de cuivre et de fer; on mêle le tout en y ajoutant du mercure à plusieurs reprises, et, pour opérer un mélange intime, on fait piétiner la masse par des chevaux pendant plusieurs jours.

Dans cette opération, il se passe des phénomènes chimiques complexes. Le sulfate de cuivre du magistral donne, avec le sel marin, du chlorure de cuivre et du sulfate de sodium. Le chlorure de cuivre fait la double décomposition avec le sulfure d'argent : de là production de sulfure de cuivre et de chlorure d'argent. Le mercure réagit sur le chlorure d'argent, donne du chlorure mercureux ou calomel et s'allie à l'argent mis en liberté. En lavant la masse, on sépare toutes les boues et l'on recueille un amalgame riche en argent, d'où l'on retire celui-ci par distillation.

318. *Argent de coupelle.* — La galène ou sulfure de plomb est souvent mélangée de petites quantités de sulfure d'argent; le plomb métallique que fournit une telle galène renferme donc de l'argent, qu'il est avantageux de retirer quand la proportion s'élève à 1/5000^e, c'est-à-dire à 1 gramme par 5 kilogrammes.

La séparation de l'argent du plomb argentifère se fait par coupellation, opération basée sur ce fait que l'argent est inoxydable à la température de sa fusion, tandis que le plomb se convertit en un oxyde très-fusible, la litharge, qui, à l'état fondu, dissout les oxydes peu fusibles, comme l'oxyde de cuivre.

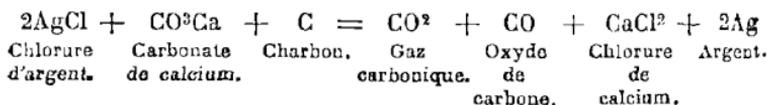
On fond le plomb argentifère dans un four dont la sole concave est recouverte d'une couche d'argile bien tassée. Quand le plomb introduit dans cette sole concave, appelée *coupelle*, est en pleine fusion, on dirige à sa surface un vif courant d'air. Le plomb s'oxyde et se convertit en litharge fondue. On entaille alors la paroi de la coupelle, de manière que la litharge fondue s'écoule par cette rigole où la pousse le courant d'air, et qu'elle s'écoule seule, l'entaille n'atteignant pas la couche d'argent fondu. Quand la litharge est presque entièrement écoulée, qu'il n'en reste plus qu'une couche mince à la surface du métal, celle-ci se déchire comme un voile, et l'on voit apparaître, brillant, l'argent en fusion. A ce phénomène, on donne le nom d'*éclair*.

L'argent de coupelle renferme encore du cuivre et du plomb; on le purifie par une nouvelle coupellation.

319. Dans les laboratoires, on obtient de l'argent pur en dissolvant l'argent des monnaies dans l'acide azotique, précipitant la solution par le sel marin, recueillant, lavant et séchant le précipité de chlorure d'argent, et fondant alors celui-ci au rouge vif avec du charbon et de la craie, dans les proportions suivantes :

Chlorure d'argent.....	100
Craie (carbonate de calcium)....	70,4
Charbon.....	4,2

La réaction est représentée par l'équation :



L'argent se rassemble en culot au fond du creuset que l'on casse après refroidissement.

320. L'argent est un métal blanc, susceptible d'un beau poli; à l'état divisé, il constitue une poudre d'un gris clair, devenant brillante par le brunissoir. Dans la nature, on le trouve cristallisé sous des formes appartenant au système régulier, parmi lesquelles prédominent le cube, l'octaèdre et le dodécaèdre.

Il est inodore et insipide. Sa dureté est comprise entre celle du cuivre et de l'or. Il occupe le second rang sous le rapport de la malléabilité et de la ductilité. Il peut être réduit en feuilles d'une épaisseur de moins de 3 millièmes de millimètre; 5 centigrammes d'argent fournissent un fil de 130 mètres de long. Un fil de 1 millimètre carré de section se rompt sous un poids de 28 kilogrammes.

Sa densité est de 10,59.

Il fond vers 1000° environ en émettant des vapeurs verdâtres. Fondu à l'air, il dissout jusqu'à 22 fois son volume d'oxygène, qu'il abandonne en reprenant l'état solide. Aussi la surface de l'argent fondu est inégale et surmontée d'une sorte de végétation due à la projection du métal par le dégagement de l'oxygène. Ce phénomène porte le nom de *rochage*.

Le poids atomique de l'argent est 108; son symbole est Ag.

Il est inaltérable à l'air et dans l'eau. Le sel marin en fusion l'attaque notablement en produisant du chlorure d'argent. Avec l'acide chlorhydrique concentré ou gazeux, il y a dégagement d'hydrogène et formation de chlorure d'argent, mais l'attaque est superficielle, à cause de l'insolubilité du chlorure d'argent.

L'hydrogène sulfuré le noircit en le recouvrant d'une couche mince de sulfure d'argent.

L'acide azotique le dissout surtout à chaud, en dégageant des vapeurs nitreuses et formant de l'azotate

d'argent. L'acide sulfurique étendu est sans action; l'acide sulfurique concentré et bouillant convertit l'argent en sulfate.

321. Oxyde d'argent. — Une solution de potasse versée dans une solution d'azotate d'argent précipite une poudre brune d'*hydrate d'argent* AgOH , qui, desséché à 70° , perd de l'eau et se transforme en oxyde anhydre Ag_2O . Celui-ci est une poudre noire, soluble seulement dans 3000 fois son poids d'eau, d'une faible réaction alcaline sur le papier rouge de tournesol. C'est cependant une base énergique, car il fait la double décomposition avec les acides en les neutralisant parfaitement.

L'oxygène et le métal y sont faiblement unis; chauffé à quelques degrés au-dessus de 100° , l'oxyde d'argent dégage de l'oxygène et laisse de l'argent métallique.

Quand on fait digérer l'oxyde d'argent pendant quelques heures avec de l'ammoniaque on obtient une poudre noire, qui a la propriété de détoner avec violence par le plus léger frottement, même par celui d'une barbe de plume. Ce composé, appelé *argent fulminant*, paraît être un azoture d'argent, mais sa composition n'est pas certaine.

322. Chlorure d'argent AgCl . — Toutes les fois que l'on ajoute à une solution d'un sel d'argent de l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble, il se forme un précipité de chlorure d'argent, blanc, caillebotté, noircissant à la lumière, insoluble dans l'acide azotique et l'acide chlorhydrique, soluble dans l'ammoniaque. Par l'évaporation d'une solution ammoniacale de chlorure d'argent à l'abri de la lumière, on l'obtient cristallisé en octaèdres réguliers.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond en un liquide jaune qui attaque les creusets; par le refroidissement,

il se prend en une masse de l'apparence de la corne. Insoluble dans l'eau, l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, il se dissout facilement dans l'hyposulfite de sodium et le cyanure de potassium, quand il est récemment préparé. Les chlorures alcalins et alcalino-terreux le dissolvent surtout à l'ébullition.

Chauffé avec de la craie et du charbon, il se réduit et donne de l'argent métallique comme nous l'avons dit plus haut.

323. Le *bromure d'argent* AgBr et l'*iodure* AgI se préparent comme le chlorure et, comme lui, sont insolubles dans l'eau. Ils sont d'un blanc jaune; l'ammoniaque dissout bien moins le bromure que le chlorure et ne dissout pas l'iodure.

Ces trois sels sont décomposés par la lumière; sur cette propriété est basé l'art de la photographie (voyez § 327).

324. **Azotate d'argent** AzO^3Ag . — Ce sel se prépare par l'action de l'acide azotique sur l'argent pur. Pour 500 parties d'argent, on prend 700 parties d'acide azotique d'une densité de 1,42 étendu de la moitié de son poids d'eau distillée; on fait dissoudre l'argent en chauffant légèrement, et par le refroidissement de la liqueur concentrée, il se sépare des cristaux d'azotate d'argent. Comme d'ordinaire on emploie non l'argent pur, mais l'argent monétaire, la solution renferme de l'azotate de cuivre; pour se débarrasser de celui-ci, on met à profit la propriété de l'azotate d'argent de fondre au rouge sombre sans se décomposer, tandis qu'à cette température l'azotate de cuivre se détruit en dégagant des vapeurs nitreuses et laissant de l'oxyde de cuivre insoluble.

On évapore donc à siccité le mélange d'azotate d'argent et d'azotate de cuivre, on le maintient en fusion

pendant quelques instants jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, et, quand la masse est refroidie, on la reprend par l'eau bouillante, qui ne dissout que de l'azotate d'argent pur. Il suffit de filtrer la solution et de la concentrer pour la faire cristalliser.

L'azotate d'argent cristallise en tables transparentes, incolores, anhydres, dont la forme est à peu près celle de l'azotate de potassium. Il est neutre au papier de tournesol. Il se dissout dans 1 partie d'eau froide, une demi-partie d'eau bouillante, et dans 4 parties d'alcool bouillant. Il n'est pas altéré par la lumière seule. Chauffé, il entre en fusion au rouge sombre et peut être coulé soit en plaques, soit en petits cylindres constituant alors l'azotate d'argent fondu ou *Pierre infernale* des chirurgiens. Au rouge vif, il se décompose entièrement en laissant un résidu d'argent métallique.

Sous l'influence des matières organiques, l'azotate d'argent se décompose en donnant de l'argent métallique, qui forme une tache noire sur les tissus, de l'acide azotique et de l'oxygène, qui, l'un et l'autre, agissent comme caustiques. De là son emploi en médecine pour cautériser et amener une inflammation franche dans les phlegmasies chroniques.

Il sert à teindre les cheveux, sur lesquels il laisse une couche noire d'argent, et à fabriquer une encre indélébile destinée à marquer le linge. On recouvre le linge d'une couche de gomme mêlée de carbonate de soude, et sur cette couche de gomme on écrit avec une solution d'azotate d'argent. Le carbonate d'argent formé se réduit rapidement en laissant dans le tissu de l'argent divisé.

A doses peu élevées, l'azotate d'argent introduit dans les voies digestives est un poison énergique. Le contre-poison est le chlorure de sodium, qui forme du

chlorure d'argent insoluble, dont on peut débarrasser l'estomac en provoquant le vomissement.

325. Alliages d'argent. — L'argent acquiert de la dureté en s'alliant à de petites quantités de cuivre. L'alliage monétaire de France renfermait jusqu'à ces dernières années 900 parties d'argent et 100 parties de cuivre. A la refonte des petites monnaies d'argent opérée en 1866, on a adopté pour les divisions de la pièce de cinq francs un alliage renfermant 835 parties d'argent, 93 de cuivre et 72 de zinc. Les pièces de cinq francs ont conservé leur titre de 900 millièmes, de telle sorte que les pièces de 20 centimes, 50 centimes, 1 franc et 2 francs ont une valeur de convention supérieure à leur valeur réelle, 5 pièces de 1 franc ne renfermant pas autant d'argent qu'une pièce de 5 francs.

L'alliage pour la vaisselle, les couverts d'argent et les médailles est au titre de 950 millièmes; pour la bijouterie, l'alliage renferme 800 millièmes d'argent et 200 millièmes de cuivre.

326. CARACTÈRES DES SELS D'ARGENT. — Les sels d'argent sont incolores; quand ils sont solubles, ils ont une saveur métallique désagréable. La plupart sont décomposables par la chaleur. Sous l'influence de la lumière, surtout en présence de matières organiques, ils sont décomposés en mettant de l'argent en liberté.

Ils sont précipités par l'acide chlorhydrique et les chlorures; ce précipité de chlorure d'argent, blanc caillebotté, insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque, est caractéristique.

L'ammoniaque les précipite et redissout le précipité. Le fer, le zinc, le cuivre et le mercure en séparent de l'argent métallique.

Avec la potasse et la soude, il se sépare de l'oxyde d'argent; les carbonates de sodium et de potassium

donnent un précipité insoluble de carbonate d'argent.

327. Photographie. — L'action de la lumière sur les sels d'argent a donné naissance à la photographie, due à Niepce, et principalement à Daguerre, qui indiqua les réactions principales par lesquelles se produisent les images. Fox Talbot et Archer ont apporté les plus grands perfectionnements à cet art, le premier en découvrant la photographie sur papier, le second en employant des plaques de verre recouvertes de collodion.

Sans entrer dans le détail du mode opératoire, il importe d'indiquer les réactions qui se passent dans l'obtention des images sur collodion.

Sur une plaque de verre, on étend une couche de collodion tenant en dissolution des iodures et des bromures de potassium et de sodium, puis sur la surface du collodion on verse une solution d'azotate d'argent, qui convertit les iodures et les bromures en iodure et en bromure d'argent. Cette plaque est devenue impressionnable par la lumière; si on l'expose au foyer d'une chambre noire, l'image qui vient se former à ce foyer décompose les sels d'argent, et cela proportionnellement à l'intensité de la lumière, marquant ainsi les différences des clairs et des ombres. Après un temps d'exposition suffisant, quelques secondes, on porte la plaque impressionnée dans un appartement obscur, et l'on n'aperçoit rien ou presque rien sur la plaque. La lumière a converti l'iodure et le bromure d'argent en sous-iodure et sous-bromure presque incolores eux-mêmes. C'est alors qu'on fait usage des agents dits *révélateurs* et qui sont l'acide gallique, l'acide pyrogallique ou le sulfate ferreux.

Ceux-ci ont la propriété de décomposer instantanément le sous-iodure et le sous-bromure, en mettant

en liberté l'argent divisé et noir, c'est-à-dire de faire apparaître cet argent dans les portions impressionnées par la lumière, tandis qu'ils sont sans action sur l'iodure et le bromure d'argent qui n'ont pas été influencés par les rayons lumineux.

On a donc un cliché qui représente en noir les clairs de l'objet dont on a pris l'image, et en clair les ombres de cet objet : c'est une image inverse. Mais, dans les parties restées claires du cliché, il se trouve encore du bromure et de l'iodure d'argent non impressionnés, et le cliché noircirait tout entier, si on l'exposait à la lumière. On enlève cet excès de sel d'argent en lavant la plaque dans une solution d'hyposulfite de sodium qui dissout l'iodure et le bromure : c'est ce qu'on appelle fixer le cliché.

Pour obtenir une image véritable avec ce cliché, où les clairs de l'objet à reproduire sont noirs et par conséquent non transmissibles à la lumière, on le place sur un papier sensible, imprégné de chlorure d'argent par immersion successive dans un bain de sel et dans un bain d'azotate d'argent.

Partout où le chlorure d'argent reçoit la lumière, c'est-à-dire dans les parties transparentes du cliché qui correspondent aux noirs de l'objet, il est décomposé proportionnellement à l'intensité de la lumière qui traverse le cliché ; il reproduit donc une image de l'objet. Quand cette image est assez intense, on lave le papier dans l'hyposulfite de sodium qui enlève le chlorure d'argent non décomposé ; c'est ainsi qu'on fixe l'image. Des lavages à grande eau sont ensuite nécessaires pour enlever les dernières traces d'hyposulfite de sodium, qui attaquerait ultérieurement l'image elle-même, s'il restait dans le papier.

328. RELATIONS DES MÉTAUX MONOATOMIQUES. — Les

métaux monoatomiques que nous avons étudiés comprennent le potassium, le sodium, l'ammonium, le lithium et l'argent ; il faut y joindre :

Le *Rubidium*, symbole Rb, poids atomique 85,3, métal blanc, d'une densité de 1,516, fondant à 38°,5 ; ressemblant au potassium, et retiré de la lépidolite ;

Et le *Césium*, symbole Cs, poids atomique 133, qui n'a pas été isolé, mais dont on a décrit les sels.

Tous ont un caractère commun ; leur atome remplace dans les acides un seul atome d'hydrogène, ou, ce qui revient au même, ils fixent un seul atome de chlore ; ils sont monoatomiques, et par suite leurs composés sont représentés par des formules analogues :

	Chlorures.	Hydrates.	Azotates.	Sulfates.
Potassium.....	KCl	KOH	AzO ³ K	SO ⁴ K ²
Sodium.....	NaCl	NaOH	AzO ³ Na	SO ⁴ Na ²
Lithium.....	LiCl	LiOH	AzO ³ Li	SO ⁴ Li ²
Ammonium....	AzH ⁴ Cl	AzH ³ ,OH	AzO ³ AzH ⁴	SO ⁴ (AzH ⁴) ²
Argent.....	AgCl	AgOH	AzO ³ Ag	SO ⁴ Ag ²
Rubidium.....	RbCl	RbOH	AzO ³ Rb	SO ⁴ Rb ²
Césium.....	CsCl	CsOH	AzO ³ Cs	SO ⁴ Cs ² , etc.

Dans ces formules, nous n'indiquons que la composition du sel anhydre, sans tenir compte de l'eau de cristallisation.

Les sels de ces différents métaux sont isomorphes, c'est-à-dire qu'ils cristallisent dans le même système. Leurs oxydes et leurs hydrates se comportent tous comme des bases puissantes neutralisant parfaitement les acides énergiques.

Excepté l'argent, tous décomposent l'eau avec énergie en se combinant avec l'oxygène, pour lequel ils ont une grande affinité. Les oxydes et les hydrates résistent à la chaleur rouge, excepté ceux d'ammonium et d'argent.

Les carbonates de lithium et d'argent sont décomposés par la chaleur ; le carbonate d'ammonium est volatil, les autres ne perdent pas leur acide carbonique aux températures les plus élevées.

Les sulfates d'ammonium, de potassium, de sodium, de rubidium, de césium, donnent, avec le sulfate d'aluminium, des sulfates doubles appelés *aluns*. Le sulfate de lithium et celui d'argent ne possèdent pas cette propriété.

D'après ce qui précède, on peut ranger les métaux monoatomiques dans l'ordre suivant : *ammonium*, se distinguant par son instabilité, celle de son hydrate, la volatilité de ses sels ; — *potassium*, *sodium*, *rubidium*, *césium*, appelés *métaux alcalins*, qui ont les analogies les plus étroites ; — *lithium*, voisin des précédents, mais s'en distinguant par la facile décomposition de son carbonate, la nature de son sulfate, qui ne fournit pas d'alun, et se rapprochant par là de l'argent ; — enfin l'*argent*, ayant le même pouvoir de substitution que les précédents, fournissant des sels isomorphes, et qui, d'un autre côté, s'en éloigne par son inaltérabilité à l'air, son peu d'affinité pour l'oxygène, l'instabilité de son oxyde et de son carbonate, et la forme cristalline de son sulfure isomorphe avec le sulfure de cuivre.

CHAPITRE XVI

CALCIUM. — BARYUM. — STRONTIUM

Métaux diatomiques. — Calcium. — Chaux, mortiers, ciments. — Sulfures de calcium. — Chlorure, carbonate, sulfate, phosphate, hypochlorite de calcium. — Baryum. — Strontium. — Caractères des sels de calcium, de baryum et de strontium. — Relations de ces éléments.

329. **Métaux diatomiques.** — Les métaux diatomiques, c'est-à-dire dont l'atome fixe 2 atomes de chlore ou se substitue à 2 atomes d'hydrogène, sont très-nombreux; ils présentent entre eux des analogies plus ou moins grandes qui nécessitent leur séparation en groupements particuliers. L'un des plus naturels de ces groupements comprend le *calcium*, le *baryum* et le *strontium*, qu'on appelle métaux *alcalino-terreux*, parce que leurs oxydes, plus ou moins solubles dans l'eau, d'une réaction alcaline sur le papier de tournesol, comme les hydrates des métaux alcalins, présentent d'autre part l'aspect terreux de l'alumine et de la magnésie.

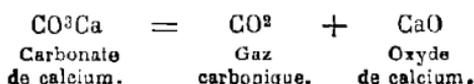
Nous indiquerons plus loin les relations de ces trois métaux.

CALCIUM

330. — Le calcium, poids atomique 40, et symbole Ca, fut découvert en 1808 par H. Davy. C'est un métal jaune

pâle, brillant, se ternissant promptement à l'air, décomposant l'eau à la température ordinaire; il est complètement inusité.

331. **Oxyde de calcium** (*chaux*) CaO. — L'oxyde de calcium ou chaux vive se produit par la calcination au rouge blanc du carbonate de calcium :



Dans l'industrie, on prépare la chaux vive en calcinant, dans des fours, des pierres calcaires qui sont formées de carbonate de calcium plus ou moins pur. La fabrication s'opère d'une manière continue; on charge le four avec des couches alternatives de calcaire et de houille, on allume à la partie inférieure, et toutes les heures on enlève le produit de la calcination par des portes situées en bas du four, tandis que l'on introduit par la partie supérieure une nouvelle charge de combustible et de calcaire.

La décomposition du carbonate calcaire se fait plus facilement dans les fours que dans les creusets, car le courant d'air nécessaire à la combustion, ainsi que la vapeur d'eau dégagée par le combustible et la pierre, entraînent le gaz carbonique au fur et à mesure de sa production.

Dans les laboratoires, pour obtenir de la chaux pure, il est plus avantageux de décomposer l'azotate de calcium par la chaleur.

La chaux vive pure est blanche, tendre, infusible aux plus violents feux de forge, d'une saveur caustique et alcaline. Elle se combine avec l'eau avec un dégagement de chaleur considérable, d'environ 300°, et tel qu'une grande partie de l'eau versée sur la chaux vive

se réduit instantanément en vapeur. La chaux, par cette hydratation, appelée d'ordinaire *extinction de la chaux*, augmente de volume, foisonne et finit par se déliter, c'est-à-dire par se réduire en poussière. Elle s'est convertie en hydrate de calcium ou chaux éteinte CaO^2H^2 .

La chaux est peu soluble dans l'eau, et sa solubilité est plus grande à froid qu'à chaud. Un litre d'eau dissout 1^{st} ,30 de chaux à 15° , 1^{st} ,03 à 50° et 0^{st} ,79 seulement à 100° . Aussi une solution limpide d'eau de chaux se trouble quand on la porte à l'ébullition.

Le *lait de chaux* est une bouillie claire de chaux délayée dans l'eau.

L'eau de chaux a une réaction alcaline très-prononcée; elle bleuit le papier de tournesol. Abandonnée dans le vide sec, elle dépose l'hydrate CaO^2H^2 , cristallisé en prismes hexaédriques. Au contact de l'air, elle absorbe l'acide carbonique et se recouvre d'une pellicule de carbonate de calcium.

La chaux a de nombreux usages. On s'en sert pour la préparation de la potasse et de la soude, l'épilage des peaux, la fabrication des sucres, la saponification des graisses dans l'industrie des bougies stéariques. Les agriculteurs en consomment de grandes quantités pour amender les terres argileuses; enfin, depuis longtemps, la chaux est indispensable à l'art de bâtir, qu'elle serve à obtenir les mortiers ordinaires, les mortiers hydrauliques ou les ciments.

332. MORTIERS, CEMENTS. — Dans les arts, la chaux est appelée *chaux grasse* quand elle est préparée avec des calcaires à peu près purs. Elle possède les caractères de la chaux pure, s'échauffe beaucoup et augmente considérablement de volume pendant son extinction.

La chaux est dite *maigre* quand elle est obtenue avec des calcaires renfermant du carbonate de magnésium, du sable, de l'argile et de l'oxyde de fer. Par l'addition de l'eau, elle s'échauffe peu et n'augmente guère de volume.

La chaux grasse et la chaux maigre ont des usages différents; la première est destinée à la fabrication des mortiers qui doivent faire prise à l'air. La chaux maigre, préparée avec des calcaires renfermant 8 à 15 pour 100 d'argile et 80 à 90 pour 100 de carbonate de calcium, donne un mortier qui possède la propriété de durcir lentement sous l'eau : c'est ce qu'on appelle de la *chaux hydraulique*.

Si le calcaire renferme jusqu'à 30 ou 40 pour 100 d'argile et 60 à 70 pour 100 seulement de carbonate de calcium, il donne par la calcination un *ciment* qui, mélangé avec de l'eau, fait prise presque immédiatement et finit par acquérir une grande dureté.

Les mortiers et les ciments font prise et durcissent en vertu de diverses réactions.

Le mortier ordinaire, destiné aux constructions exposées à l'air, est un mélange de chaux grasse récemment éteinte et de sable; on l'applique entre les pierres que l'on veut réunir. Peu à peu, la chaux du mortier absorbe le gaz carbonique de l'air et, au bout de quelque temps, est transformée en carbonate de calcium dur, résistant et adhérant fortement aux surfaces sur lesquelles il est appliqué. Mais ce carbonate de calcium ainsi formé n'a de dureté que sous un petit volume; ses diverses particules n'adhèrent pas fortement entre elles : de là la nécessité de mélanger du sable à la chaux. Le carbonate calcaire se lie intimement aux particules du sable, ainsi qu'aux surfaces des pierres, de manière à former un tout solide et résistant.

La prise des mortiers hydrauliques et des ciments est due à une autre réaction. Par la calcination de calcaires renfermant de l'argile, il se forme, outre de la chaux vive, des silicates et des aluminates de calcium anhydres. Ces silicates et ces aluminates, en s'hydratant, deviennent excessivement durs, et, si les ciments durcissent plus rapidement que les chaux simplement hydrauliques, c'est qu'ils renferment une plus forte portion de silicates et d'aluminates calciques.

On trouve, dans certaines localités, des pierres qui renferment les éléments nécessaires pour fournir, par la calcination, les unes des chaux hydrauliques, les autres des ciments : tels sont les calcaires de Portland, qui donnent le *ciment de Portland*. L'ingénieur français Vicat, qui a donné la théorie du durcissement des chaux hydrauliques et des ciments, montra qu'on peut les obtenir artificiellement par la calcination de mélanges de calcaire et d'argile, faits en proportions convenables.

En 1818, la première fabrique de chaux hydraulique artificielle a été établie au Bas-Meudon, sur les indications de Vicat. On produit la chaux hydraulique en calcinant un mélange de 4 parties de calcaire de Meudon et de 1 partie d'argile de Vanves.

333. La chaux est peu usitée en médecine; à l'intérieur, on la prescrit quelquefois, étendue de 4 ou 5 fois son poids d'eau, comme astringente et antiacide, dans l'ulcère de l'estomac, les diarrhées, les leucorrhées; à l'extérieur, la chaux entre dans la composition de diverses pommades antipsoriques. Un mélange de 8 à 10 parties d'eau de chaux avec 1 partie d'huile d'olive constitue le liniment oléo-calcaire, très-précieux pour la guérison des brûlures.

334. **Sulfures de calcium.** — Un lait de chaux,

saturé par un courant d'hydrogène sulfuré, fournit une masse grise, souvent verdâtre quand la chaux est impure, et formée principalement de sulfhydrate de calcium CaH^2S^2 . Ce sulfhydrate est usité comme dépi-latoire.

Dans le traitement de la gale, on emploie, sous le nom de *sulfure de chaux liquide*, un mélange d'hypo-sulfite et de polysulfure de calcium produit par l'ébul-lition d'un mélange de 150 parties d'eau, 35 parties de soufre, 14 parties de chaux vive. On prolonge l'ébul-lition pendant une heure au moins, en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore, et l'on filtre la liqueur, qui doit marquer 20° Baumé. Cette solution, d'un jaune orangé, remplace les sulfures de potassium et de so-dium pour les bains sulfureux; elle est d'un prix moins élevé.

335. **Chlorure de calcium** $\text{CaCl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Le chlorure de calcium, obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le marbre ou la craie et l'évapora-tion de la solution, cristallise en prismes hexagonaux avec 6 molécules d'eau. Il est très-déliquescent et se dissout dans l'eau en amenant un abaissement consi-dérable de température : mélangé avec de la neige, il produit un froid qui peut aller à 40° au-dessous de zéro. Par l'action de la chaleur, il se déshydrate vers 200° et se convertit en une masse poreuse de sel anhydre CaCl^2 , qui, plus fortement chauffé, subit la fusion ignée et peut se couler en plaques blanches.

Le sel anhydre est très-avide d'eau; il s'y combine avec une notable élévation de température. Cette avi-dité du chlorure de calcium anhydre pour l'eau le fait employer dans les laboratoires, où il sert à dessécher les gaz et certains liquides.

336. **Carbonate de calcium** CO^2Ca . — Le carbo-

nate de calcium, carbonate de chaux ou *calcaire*, prend naissance toutes les fois qu'on traite un sel soluble de calcium par un carbonate alcalin, et se précipite sous forme d'une poudre blanche, volumineuse.

C'est un des corps les plus répandus de la nature, et l'un des principaux éléments de l'écorce terrestre; il constitue des chaînes de montagnes entières, comme les Apennins, les Pyrénées, les Vosges, le Jura, des îles madréporiques comme celles des mers du Sud. La coquille des œufs, celle des mollusques, la carapace des crustacés, sont formées de carbonate calcaire.

On le trouve sous des états très-divers, quelquefois cristallisé, le plus souvent à l'état amorphe.

A l'état cristallisé, le carbonate calcaire est dimorphe; la variété appelée *spath d'Islande* est en cristaux rhomboédriques, transparents, présentant le phénomène de la double réfraction; la variété connue sous le nom d'*arragonite* appartient au prisme rectangulaire.

Le marbre statuaire ou marbre blanc est du carbonate de calcium pur; il présente une cassure cristalline, analogue à celle du sucre: de là son nom de *marbre saccharoïde*; il n'est employé que par les sculpteurs. Les plus beaux marbres statuaires viennent de Carrare, près de Modène, et de l'île de Paros, dans l'archipel Grec.

A l'état amorphe, le carbonate de calcium présente un plus grand nombre de variétés. Les unes sont compactes, susceptibles d'être polies: ce sont les marbres souvent colorés et dont la coloration est due à des matières étrangères, des oxydes métalliques, du bitume, etc.

La moins brillante et la plus utile des variétés de carbonate de chaux est le *calcaire grossier* ou pierre

à bâtir, pierre à chaux, qui se rencontre en bancs plus ou moins considérables. Sa couleur est blanche ou grise, sa texture lâche, son grain grossier; suivant les dimensions des blocs naturels, on les distingue en pierres de taille et en moellons. Ces calcaires sont mélangés de silice, d'argile, d'oxyde de fer, de carbonate de magnésium.

La *craie*, appelée vulgairement *blanc de Meudon*, *blanc d'Espagne*, est un carbonate de chaux faiblement agrégé, résultant de l'agglomération de débris d'infusoires à coquilles calcaires.

La *pierre lithographique* est un carbonate de chaux compacte, susceptible d'être poli.

Enfin, on désigne sous le nom d'*albâtre calcaire* une variété translucide de carbonate de calcium.

Il est insoluble dans l'eau, à moins que celle-ci ne renferme de l'acide carbonique, qui le convertit en bicarbonate soluble.

Quand une eau contenant du bicarbonate de calcium est abandonnée à l'évaporation, le bicarbonate se décompose, de l'acide carbonique se dégage, et le carbonate de calcium se dépose sous forme cristalline.

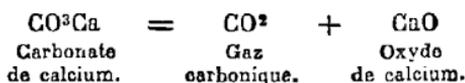
Si la décomposition a lieu vers 100°, le carbonate calcaire affecte la forme de l'arragonite; si elle a lieu au-dessous de 30°, il se présente en rhomboèdres, comme le spath d'Islande; on peut donc obtenir à volonté les deux formes différentes sous lesquelles le carbonate de calcium cristallisé se présente dans la nature.

Les eaux des différents terrains calcaires renferment ainsi du carbonate de chaux qui y est dissous, à la faveur d'un excès d'acide carbonique (voyez EAUX, § 30).

337. Sous quelque état qu'il se présente, le carbo-

nate de calcium est facile à distinguer des autres matières minérales : il fait effervescence avec les acides en dégageant du gaz carbonique, et la solution présente les caractères des sels de calcium.

Soumis à l'action d'une forte chaleur, ce sel se dédouble en gaz carbonique et en chaux (oxyde de calcium) :



338. **Sulfate de calcium** $\text{SO}^4\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$. — Le sulfate de calcium, sulfate de chaux ou *gypse*, se rencontre dans les terrains tertiaires inférieurs, au-dessous du calcaire grossier; il est hydraté et renferme 2 molécules d'eau. La *Pierre à plâtre*, qui se trouve en quantités considérables aux environs de Paris, est essentiellement formée de gypse amorphe, mélangé de petits cristaux brillants du même sel et renfermant en outre 5 à 15 pour 100 de carbonate calcaire et d'oxyde de fer; celui-ci colore souvent la pierre en jaune.

Le gypse cristallisé est en lames, ou en rosaces, ou en grands cristaux hémitropes ayant la forme d'une flèche ou d'un fer de lance.

Il existe en Toscane une variété de sulfate de chaux translucide, l'*albâtre blanc* ou *gypseux*, susceptible de recevoir un beau poli, et avec lequel on fabrique des vases et des objets d'ornement : certaines variétés d'albâtre gypseux ont une couleur fauve.

Enfin, par l'addition de l'acide sulfurique ou d'un sulfate soluble à la solution d'un sel de calcium, il se précipite une poudre blanche, lourde, de sulfate de calcium.

Ce sel est peu soluble dans l'eau : un litre d'eau n'en

dissout que 2 grammes à 2⁸⁵,5, suivant la température. Les eaux qui renferment du sulfate de chaux sont impropres à la consommation (voyez EAUX POTABLES, § 29).

339. Le gypse, soumis à l'action de la chaleur, perd son eau de cristallisation dès 130° et devient anhydre. Il constitue alors le *plâtre*, qui, mélangé avec de l'eau, forme une pâte liquide, se solidifiant au bout de peu de temps. Cette solidification du plâtre est due à ce que le gypse anhydre se combine avec l'eau, en donnant des cristaux de sulfate de chaux hydraté, qui s'enchevêtrent les uns dans les autres et forment un tout solide.

En s'hydratant, il augmente de volume. Cette propriété le fait employer dans les moulages. La bouillie liquide de plâtre, versée dans un moule, en remplit toutes les cavités, et, se gonflant pendant sa solidification, en reproduit les moindres détails.

Le gypse, après avoir été chauffé à 160-200°, ne s'hydrate que difficilement; si la calcination a été poussée jusqu'au rouge-cerise, il perd la propriété de se combiner avec l'eau : aussi la cuisson de la pierre à plâtre donne-t-elle souvent des produits d'inégale valeur.

Si l'on trempe du plâtre cuit dans une dissolution d'alun et qu'après dessiccation on le recuit de nouveau au rouge sombre, on obtient le *plâtre aluné*, qui devient plus dur que le plâtre ordinaire et adhère mieux au bois et à la pierre.

Le plâtre récemment cuit, pulvérisé très-finement et délayé dans une solution de colle de gélatine blanche, donne une bouillie qui durcit très-vite et qui est susceptible de recevoir un beau poli. C'est là le *stuc*, dont on se sert pour décorer l'intérieur des maisons et qui, par le mélange de divers oxydes métalliques, prend l'aspect de certains marbres.

On emploie également le plâtre en agriculture pour amender le sol des prairies artificielles.

340. Phosphate de calcium (*phosphate de chaux*). — On connaît plusieurs phosphates de calcium. Le sel neutre, appelé ordinairement *tribasique*, renferme $(\text{PhO}^4)^2\text{Ca}^3$; il résulte du remplacement des 6 atomes d'hydrogène de 2 molécules d'acide phosphorique PhO^4H^3 par 3 atomes de calcium, métal diatomique.

Ce phosphate neutre ou tribasique forme les 4 cinquièmes de la partie inorganique des os, l'autre cinquième étant du carbonate de calcium et des sels de magnésium.

On trouve en outre, dans le sol, des gisements importants de phosphate de chaux, en nodules renfermant 54 à 80 pour 100 de ce sel, et dont l'existence a été signalée dès 1820 par Berthier. Ces nodules paraissent être des *coprolithes*, c'est-à-dire des excréments fossiles de grands sauriens disparus. La découverte des gisements de coprolithes est due surtout à M. de Molon, qui les a rencontrés dans la Seine-Inférieure, la Somme, le Pas-de-Calais, le Nord, les Ardennes, la Meuse, etc.

La chaux phosphatée d'Espagne ou *apatite* est un minéral cristallisé contenant de 80 à 85 pour 100 de phosphate de chaux. Enfin, on trouve dans le département du Lot et dans celui de Tarn-et-Garonne une chaux phosphatée amorphe, réunie en masses compactes et terreuses, et connue sous le nom de *phosphorite*.

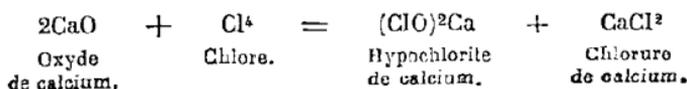
Ces diverses variétés de phosphates de chaux, ainsi que le noir animal provenant de la calcination des os, sont des engrais précieux fort usités en agriculture, parce que les plantes, comme les animaux, ont besoin d'acide phosphorique pour vivre et se développer.

Le phosphate de chaux est insoluble dans l'eau, mais les acides l'attaquent facilement. L'acide carbonique même le dissout; si l'on met du phosphate de chaux des os en suspension dans de l'eau chargée d'acide carbonique, il se forme du carbonate calcaire et du phosphate acide de calcium PhO^4CaH , qui se dissout. C'est par ce mécanisme que les plantes peuvent enlever au sol le phosphate de chaux et se l'assimiler. Néanmoins, certaines variétés de phosphates de chaux naturels sont tellement compactes, qu'elles résistent à l'action de l'acide carbonique et ne produisent pas une action marquée sur la végétation.

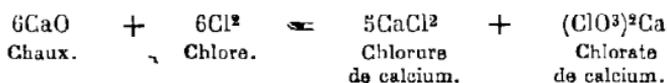
Aussi attaque-t-on les phosphates naturels par l'acide sulfurique, employé en quantité suffisante pour saturer toute la chaux et mettre l'acide phosphorique en liberté. On donne à l'engrais ainsi préparé le nom de *super-phosphate de chaux*; ce n'est, à proprement parler, qu'un mélange d'acide phosphorique et de sulfate de chaux.

Le phosphate de chaux a été prescrit comme astringent dans les diarrhées rebelles, et comme reconstituant dans le rachitisme, pour fournir aux os l'élément qui leur manque.

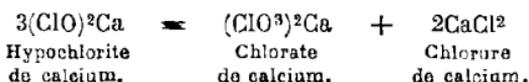
341. Hypochlorite de calcium. — Le *chlorure de chaux* du commerce est un mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite de calcium; on le prépare en faisant arriver du chlore dans des chambres dont le sol est garni de chaux humectée. La réaction est la même que celle qui donne naissance aux hypochlorites de potassium et de sodium :



On doit éviter une trop forte élévation de température, car entre 60° et 100° la réaction est différente et fournit du chlorate et du chlorure de calcium :

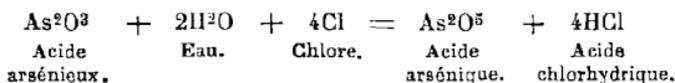


Le chlorure de chaux est blanc, amorphe, pulvérulent. Comme les autres hypochlorites, il est désinfectant et décolorant; c'est le plus employé, parce qu'étant solide il est d'un transport commode. Traité par l'eau, il lui abandonne de l'hypochlorite et du chlorure, tandis qu'il reste de l'hydrate de calcium insoluble. Cette solution (*chlorure de chaux liquide*) se détruit par l'ébullition, avec formation de chlorate et de chlorure :



342. CHLOROMÉTRIE. — Les chlorures décolorants du commerce sont des mélanges en proportions variables d'hypochlorite, de chlorure et d'oxyde. Leur valeur vénale dépend de la quantité d'hypochlorite, c'est-à-dire de la quantité de chlore qu'ils peuvent mettre en liberté. Le procédé d'analyse qui permet de doser cette quantité de chlore est appelé *chlorométrie*.

La chlorométrie est fondée sur ce fait que le chlore oxyde l'acide arsénieux en solution aqueuse et le convertit en acide arsénique :



Une molécule ou 198 grammes d'acide arsénieux exige deux molécules ou 142 grammes de chlore pour passer à l'état d'acide arsénique.

D'autre part, le chlore décolore la solution de sulfate d'indigo; mais, dans une liqueur où se trouvent tout à la fois de l'acide arsénieux et du sulfate d'indigo, celui-ci ne sera décoloré que lorsque tout l'acide arsénieux aura passé à l'état d'acide arsénique; la décoloration instantanée du sulfate d'indigo indique donc la fin de la réaction.

Par conséquent, en prenant un poids connu d'acide arsénieux en solution, et y ajoutant peu à peu une solution d'hypochlorite, en présence de sulfate d'indigo, on arrive à connaître combien il faut de cette liqueur pour oxyder le poids connu d'acide arsénieux, et par suite combien elle renferme de chlore pour 100.

Pour exécuter ce dosage, on prépare une liqueur arsénieuse normale renfermant 4 gr. 439 d'acide arsénieux pur As^3O_3 par litre, ce qui représente la quantité d'acide arsénieux oxydé par un litre de chlore; en effet, le litre de chlore pèse 3 gr. 17, et l'on a

$$198 : 142 :: 4,439 : 3,17.$$

La liqueur normale d'acide arsénieux est ainsi oxydée par son propre volume de chlore.

Ceci fait, on prend 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse que l'on colore avec quelques gouttes de sulfate d'indigo, et l'on y ajoute goutte à goutte au moyen d'une burette graduée une solution faite avec 10 grammes du chlorure de chaux à analyser dissous dans un litre d'eau.

Si les 10 grammes de chlorure de chaux renfermaient un litre de chlore, il est évident que 10 centimètres cubes de cette solution oxyderaient tout l'acide arsénieux de 10 centimètres cubes, puisque le litre de liqueur arsénieuse normale correspond à un litre de chlore. Si,

Pour amener la décoloration de l'indigo, il faut en ajouter 20 centimètres cubes, c'est que les 10 grammes de chlorure de chaux ne renferment qu'un demi-litre de chlore : la richesse x de ces 10 grammes est égale à $\frac{10}{20}$ de litre, et, si l'on veut la rapporter au kilogramme de chlorure de chaux, on multiplie par 100 :

$$x = \frac{10 \times 100}{20} = 50.$$

Le titre d'un tel chlorure de chaux est donc de 50 litres de chlore au kilogramme. Pour avoir le titre x d'un chlorure de chaux, il suffit donc de diviser 1000 par le nombre n de centimètres cubes employé pour oxyder 10 centimètres cubes de la liqueur arsénieuse,

$$x = \frac{10 \times 100}{n}.$$

Les chlorures de chaux du commerce ont des titres qui varient de 90 à 110°.

BARYUM. — STRONTIUM

343. **Baryum.** — Le baryum, poids atomique 137, symbole Ba, est un métal argentin, décomposant l'eau à la température ordinaire. Il est sans usage.

Il existe dans le sol à l'état de carbonate et de sulfate ; ce dernier est le *spath pesant* des minéralogistes.

Le carbonate de baryum, beaucoup plus fixe que le carbonate de calcium, ne se décompose par la chaleur qu'à une très-haute température. Aussi prépare-t-on l'oxyde de baryum BaO en décomposant l'azotate au rouge clair. L'oxyde de baryum ou baryte ressemble à la chaux ; comme elle, il s'unit à l'eau avec un grand

dégagement de chaleur, en donnant l'hydrate BaO^2H^2 qui cristallise avec 8 molécules d'eau, $BaO^2H^2 + 8H^2O$ en cristaux blancs et transparents.

L'hydrate BaO^2H^2 est beaucoup plus soluble dans l'eau que la chaux; l'eau froide en dissout 4 0/0, et l'eau bouillante 50 0/0; la solution est appelée *eau de baryte*.

Chauffé au rouge sombre, l'oxyde BaO absorbe l'oxygène de l'air et donne un *bioxyde* BaO^2 qui, au rouge clair, abandonne cet oxygène et repasse à l'état d'oxyde BaO .

Le *sulfate de baryum* artificiel SO^4Ba , obtenu par l'action d'un sulfate soluble sur le chlorure de baryum, est un précipité blanc complètement insoluble dans l'eau. On l'emploie dans la peinture et dans la fabrication du papier; incorporé à la pâte à papier, il lui donne de la blancheur et du poids.

Les sels de baryum sont très-vénéneux. Ils possèdent une grande densité : de là le nom du métal, βαρύς, pesant.

344. Strontium. — Le strontium, poids atomique 87,5, symbole Sr, présente les plus grandes analogies avec le baryum. Excepté l'azotate, qui colore la flamme en rouge et entre dans la composition des feux d'artifice, les sels de strontium sont sans usages.

345. CARACTÈRES DES SELS DE CALCIUM, DE BARYUM ET DE STRONTIUM. — Ils sont incolores. L'ammoniaque ne les précipite pas; la potasse et la soude ne les précipitent qu'en solution concentrée. L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque sont sans action sur eux; par ce caractère, ils se rapprochent des métaux alcalins, mais ils s'en distinguent, parce qu'ils sont précipités par les carbonates et les sulfates solubles.

En effet, les carbonates et les sulfates de calcium, de

baryum et de strontium sont insolubles ou presque insolubles.

Ce sont là des caractères communs. Les sels de ces trois métaux se distinguent de la manière suivante :

L'azotate et le chlorure de calcium sont déliquescents; ceux de baryum et de strontium ne le sont pas. Les trois sulfates sont insolubles, mais à des degrés différents. Le précipité de sulfate de baryum, complètement insoluble, se produit immédiatement quel que soit l'état de dilution de la liqueur; celui de sulfate de strontium n'apparaît qu'au bout de quelque temps dans les solutions étendues. Le précipité de sulfate de calcium, sel soluble dans 500 fois son poids d'eau, ne se fait pas dans des solutions aussi peu concentrées.

Une solution limpide de sulfate de calcium précipite les sels de baryum et de strontium.

Avec l'oxalate d'ammoniaque, les sels de calcium, même en solutions très-étendues, donnent un précipité blanc d'oxalate de calcium soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, insoluble dans les acides acétique et oxalique.

Les sels de baryum et de strontium ne précipitent par l'acide oxalique qu'en solutions plus concentrées.

Le chromate de potasse et l'acide hydrofluosilicique précipitent les solutions étendues des sels de baryum, mais ils ne précipitent pas les sels de strontium.

346. Relations des trois métaux alcalino-terreux. — Le calcium, le baryum et le strontium forment la famille naturelle des métaux alcalino-terreux, unis entre eux par les plus étroites analogies. Ils décomposent l'eau à la température ordinaire. Leur atome fixe deux atomes de chlore. Ils fournissent des chlorures solubles de la formule $R''Cl^2$ (R étant un quelconque de ces trois métaux), des oxydes de la for-

mule $R''O$ se combinant énergiquement avec l'eau pour donner des hydrates de la formule RO^2H^2 . De plus, ces trois oxydes fixent de l'oxygène au rouge pour se convertir en bioxydes de la formule RO^2 . On connaît, en effet, outre le bioxyde de baryum BaO^2 , un bioxyde de calcium CaO^2 et un bioxyde de strontium SrO^2 .

Enfin leurs carbonates et leurs sulfates sont insolubles ou très-peu solubles.

Ils se rapprochent des métaux alcalins par leur avidité pour l'oxygène, par la réaction alcaline de leurs hydrates qui sont des bases énergiques, et s'en séparent nettement par leur diatomicité et l'insolubilité de leur sulfates et de leurs carbonates.

Ainsi que nous le verrons plus loin, le plomb se rapproche par certains caractères des métaux alcalino-terreux.

CHAPITRE XVII

PLOMB. — MAGNÉSIUM. — ZINC

Plomb. — Oxydes (litharge, minium, bioxyde). — Sulfure, chlorure, iodure, carbonate, sulfate de plomb. — Caractères des sels de plomb. — Relations du plomb.

Magnésium. — Oxyde, chlorure, carbonate, sulfate, phosphate, silicates de magnésium. — Caractères des sels de magnésium. — Relations du magnésium.

Zinc. — Oxyde, chlorure, sulfate de zinc. — Caractères des sels de zinc. — Relations du zinc.

PLOMB

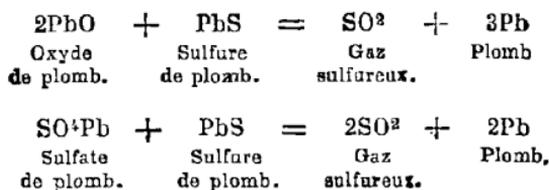
347. Le minerais de plomb est la galène ou sulfure de plomb. Ses gisements sont très-répandus. On l'exploite en Espagne, en Hongrie, en Silésie, en Saxe et en France, dans le Puy-de-Dôme, la Lozère, etc.

Les procédés d'extraction varient suivant la nature de la gangue qui accompagne le minerai.

La méthode dite *par réaction* s'applique aux minerais dont la gangue renferme peu de silice. Le minerai bocardé, criblé et lavé, est grillé au contact de l'air; une partie du sulfure de plomb s'oxyde et se transforme en sulfate et en oxyde, en même temps qu'il se dégage du gaz sulfureux. Après quelques heures de grillage, on ferme toutes les ouvertures qui amenaient l'air dans le foyer et l'on continue à chauffer. Alors le sulfure de plomb non attaqué réagit sur le sulfate et

l'oxyde formés; du gaz sulfureux se dégage, et le métal, mis en liberté, coule dans un bassin de réception.

Les réactions qui se passent dans cette phase de l'opération sont représentées par les équations suivantes :



Les minerais du Harz, riches en silice, ne peuvent être traités de cette manière, parce que le métal passerait en grande partie à l'état de silicate.

On extrait le métal en réduisant les minerais par le fer. On les fond avec 35 pour 100 de fonte de fer grenillée, et l'on reçoit, dans un bassin, le sulfure de fer et le plomb en pleine fusion; le métal, plus dense, vient occuper la partie inférieure, et le sulfure de fer, plus léger, peut être séparé par décantation.

348. Le plomb est d'un gris bleuâtre, brillant quand il vient d'être récemment coupé ou fondu, très-mou et facilement rayé par l'ongle. Son poids atomique est de 207; son symbole est Pb.

Il fond à 325°; mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, il n'a pas d'élasticité et ne possède qu'une faible ténacité; un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 1 kilogramme. Il est peu ductile, mais assez malléable. Sa densité est de 11,35.

Il laisse sur le papier des taches grises, comme le fait le graphite.

A l'air, la surface brillante du plomb récemment

fondu se recouvre promptement d'une couche grisâtre d'un sous-oxyde. Maintenu en fusion au contact de l'air, le plomb se convertit en oxyde de plomb (*litharge*) PbO .

Il peut être conservé sans altération dans l'eau pure privée de gaz par l'ébullition : au contact de l'eau aérée, il se recouvre d'une couche d'oxyde et de carbonate. On ne peut s'en servir pour conduire ou conserver des eaux de pluie ou de sources très-pures qui sont toujours aérées; mais, si ces eaux renferment du sulfate de chaux, le métal est faiblement attaqué; il se recouvre promptement d'une couche de sulfate de plomb insoluble qui protège le reste du métal contre une altération profonde. C'est pour cela qu'on a pu, sans inconvénients sensibles, se servir de conduites en plomb pour les eaux potables; néanmoins, d'une manière générale, il est d'une bonne hygiène de proscrire l'emploi du plomb dans les tuyaux qui amènent les eaux destinées à l'alimentation. D'après les expériences de M. Fordos, on doit, dans tous les cas, filtrer l'eau qui sort des conduites en plomb, avant de s'en servir pour l'alimentation.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant, l'acide sulfurique étendu, n'attaquent le plomb que très-faiblement; l'acide sulfurique concentré et bouillant le convertit en sulfate, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux. L'acide azotique le dissout rapidement à la température ordinaire.

Le plomb est employé à doubler les chambres dans lesquelles on fait passer l'acide sulfurique. Réduit en feuilles ou façon de papier, il sert à faire des conduites d'eau, de gaz, des toitures, des gouttières, etc.

Le plomb de chasse est du plomb allié à un peu d'arsenic qui lui donne la propriété de prendre la forme

sphérique, quand on le fait tomber, fondu, d'une grande hauteur, après lui avoir fait traverser une passoire où il se divise; les gouttelettes de plomb se solidifient pendant la chute.

349. Oxydes de plomb. — Ils comprennent le *protoxyde* PbO , le *bioxyde* ou *anhydride plombique* PbO^2 , et le *plombate de plomb* ou *minium* Pb^2O^3 .

350. PROTOXYDE DE PLOMB PbO . — Le plomb, à sa température de fusion, se recouvre d'une pellicule jaune de protoxyde de plomb, appelé *massicot*. Chauffé au rouge, le massicot fond lui-même, et, par le refroidissement, cristallise en paillettes brillantes, jaunes quand le refroidissement est rapide, rouges quand il a été lent. L'oxyde de plomb cristallisé par fusion porte le nom de *litharge*. La coupellation du plomb argentifère fournit de grandes quantités de litharge au commerce.

Il est un peu soluble dans l'eau pure, qui en dissout 1/7000^e. Il est soluble dans la potasse et la soude. Chauffé avec des corps oxydables, charbon, hydrogène, il est facilement réduit, et le plomb est ramené à l'état métallique.

L'oxyde de plomb fondu se combine avec la silice en donnant un silicate très-fusible : aussi ne peut-on le fondre dans des creusets de terre, qu'il perce très-rapidement.

Par l'addition de l'ammoniaque à une solution d'azotate de plomb, on obtient un *hydrate* PbO^2H^2 , blanc, insoluble, perdant son eau à une température peu supérieure à 100°.

Le massicot sert à préparer le minium; la litharge est la matière première de la fabrication de la céruse; elle est employée en pharmacie pour l'obtention de l'emplâtre simple, qui est un stéarate de plomb.

351. BIOXYDE DE PLOMB (anhydride plombique,

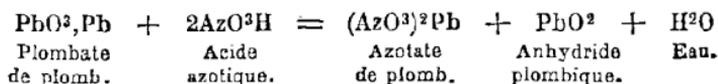
oxyde puce de plomb) PbO^2 . — Quand on traite le minium, dont nous parlerons plus loin, par l'acide azotique étendu de 3 fois son volume d'eau, et qu'on porte le tout à l'ébullition, il se dissout de l'azotate de plomb, et il reste une poudre brune, insoluble, de bioxyde de plomb PbO^2 .

Ce bioxyde est l'anhydride d'un acide métallique; dissous dans la potasse, il donne un plommate de potassium cristallisé $PbO^3K^2 + 3H^2O$ (Fremy). L'acide plombique correspondant à ce sel serait PbO^3H^2 ; mais, quand on veut isoler cet acide, il se dédouble en eau H^2O et en anhydride PbO^2 ou bioxyde de plomb.

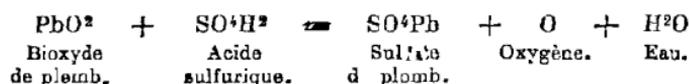
Le minium est un plommate de plomb comparable au plommate de potassium :



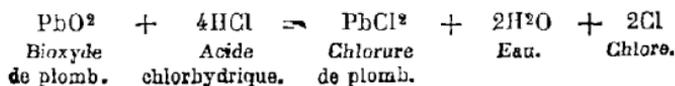
Quand on le traite par l'acide azotique, l'acide plombique est déplacé et mis en liberté à l'état d'anhydride :



L'anhydride plombique est une poudre d'un brun foncé, insoluble dans l'eau, que la chaleur décompose en oxygène et en litharge. Traité par l'acide sulfurique, il dégage de l'oxygène et donne du sulfate de plomb :



Avec l'acide chlorhydrique, il donne du chlorure de plomb, et du gaz chlore se dégage :



Il se comporte comme un oxydant énergique ; trituré avec un corps combustible, comme le soufre ou le sulfure d'antimoine, il les oxyde et enflamme le mélange.

Il entre dans la composition de la pâte pour les allumettes au phosphore rouge : c'est là son seul emploi industriel.

352. MINIMUM (*plombate de plomb*). — Le massicot PbO , chauffé au contact de l'air à une température de 300 degrés, inférieure à son point de fusion, absorbe l'oxygène et se convertit en une poudre d'un rouge vif, qui est le minium.

Le minium est un plombate de plomb, mais sa composition n'est pas toujours constante et varie avec la durée de l'oxydation. Berzelius a analysé un minium de la formule $Pb^2O^3 = PbO^3Pb$, correspondant au plombate de potassium PbO^3K^2 décrit par M. Fremy ; le plus ordinairement, le minium du commerce renferme Pb^3O^4 , représentant l'union d'une molécule d'anhydride plombique et de 2 molécules d'oxyde de plomb. Soumis à l'action d'une forte chaleur, le minium perd de l'oxygène et se transforme en litharge. Traité par l'acide azotique, il donne du bioxyde et de l'azotate de plomb.

Il est d'une couleur rouge vif. Par la calcination ménagée du carbonate de plomb, on obtient du minium présentant une couleur orange : c'est la *mine orange* du commerce.

En raison de sa belle couleur, le minium sert à colorer les papiers de tenture, les cires à cacheter. Il est surtout employé pour la fabrication du cristal et du strass ; on le préfère à la litharge, parce qu'on peut l'obtenir plus pur et exempt de métaux étrangers qui coloreraient le verre ; de plus, quand on le chauffe, il

dégage de l'oxygène qui brûle toutes les matières organiques accidentellement mélangées aux substances employées à la fabrication du cristal.

353. Sulfure de plomb PbS . — Le sulfure de plomb ou galène est en masses fragiles d'un gris bleuâtre métallique, d'une densité de 7,5. Le grillage le convertit en un mélange d'oxyde et de sulfate de plomb, tandis qu'il se dégage du gaz sulfureux. Chauffé avec l'oxyde ou le sulfate de plomb, il donne du gaz sulfureux, et la totalité du plomb est mise en liberté. La métallurgie de ce métal est fondée sur ces réactions (§ 347).

Les potiers de terre se servent de la galène, sous le nom d'*alquifoux*, pour vernir les poteries grossières; ils les recouvrent de galène délayée dans l'eau et les chauffent de manière à obtenir à la surface un vernis de silicate de plomb. Comme la réaction ne se fait pas à une température suffisamment élevée, elle n'est que partielle, et il reste à la surface du vase de l'oxyde de plomb fondu, peu adhérent et très-facilement attaqué par les acides faibles, comme le vinaigre. A l'usage, ces poteries présentent de graves inconvénients et donnent lieu à des empoisonnements saturnins chroniques : les épidémies dites coliques du Poitou, coliques de Normandie, paraissent n'être que des intoxications dues à l'emploi de poteries vernissées à la galène.

354. Chlorure de plomb, $PbCl_2$. — Cristallisé, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 33 parties d'eau bouillante, ce sel n'est pas usité. La combinaison de chlorure et d'oxyde de plomb (oxychlorure), qu'on prépare en fondant de la litharge avec du sel marin, est d'une belle couleur, variant du jaune clair au jaune brun. Elle sert à la peinture des décors de théâtre, des

voitures, sous les noms de *jaune de Turner*, *jaune de Cassel*.

355. **Iodure de plomb** PbI^2 . — On précipite une solution d'azotate de plomb par l'iodure de potassium. L'iodure de plomb est d'un jaune citron, un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se sépare par le refroidissement en belles écailles hexagonales d'un jaune d'or.

Il entre dans la composition de différentes pomma- des prescrites contre les engorgements scrofuleux et syphilitiques.

356. **Sulfate de plomb** SO^4Pb . — C'est une poudre blanche, insipide, anhydre, presque complètement insoluble dans l'eau, indécomposable par la chaleur et se rapprochant par là des sulfates de baryum, de strontium et de calcium.

Il prend naissance toutes les fois qu'on ajoute un sulfate soluble ou de l'acide sulfurique à la dissolution d'un sel de plomb.

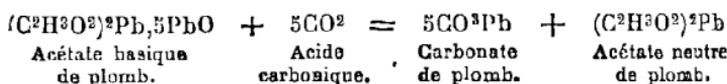
357. **Carbonate de plomb** (*céruse*) CO^3Pb . — Le carbonate de plomb se trouve dans la nature en cristaux présentant la même forme que l'arragonite. On le prépare, à l'état amorphe, en précipitant la solution d'un sel de plomb par un carbonate alcalin.

Il est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, décomposable par la chaleur.

Il est employé dans la peinture sous le nom de *blanc d'argent*, *céruse* ou *blanc de plomb*, et forme la base de presque toutes les peintures à l'huile. On en fabrique de grandes quantités dans l'industrie, à l'aide de procédés basés sur des réactions intéressantes.

Le procédé de préparation dit de Clichy est dû à Thénard. Il repose sur ce fait que l'acétate basique de plomb $(C^2H^3O^3)^2Pb, 5PbO, H^2O$ est décomposé par

l'acide carbonique, qui précipite du carbonate de plomb, tandis qu'il reste en solution de l'acétate neutre, sur lequel le gaz carbonique est sans action :



En faisant bouillir cet acétate neutre avec de la litharge, on le convertit de nouveau en acétate basique, qui, soumis ultérieurement à l'action du gaz carbonique, subit la même décomposition que précédemment. Il s'ensuit que l'acétate neutre de plomb n'est qu'un intermédiaire à l'aide duquel la litharge est transformée en céruse.

La céruse est ensuite lavée, séchée et broyée avec de l'huile, pour être livrée aux peintres.

Le procédé hollandais, plus anciennement connu, consiste à introduire des lames de plomb roulées en spirale dans des vases de terre contenant un peu de mauvais vinaigre, et qu'on range par étages dans une fosse, en les faisant reposer sur des couches alternatives de fumier. Des ouvertures sont ménagées dans la masse pour y permettre la circulation de l'air. Le vinaigre attaque les lames de plomb qui sont partiellement converties en acétate basique; sur cet acétate réagit l'acide carbonique produit par la fermentation du fumier, et au bout d'un à deux mois, les lames de plomb sont couvertes d'une couche de céruse, qui est détachée, broyée et lavée. Ces dernières opérations doivent se faire dans des moulins bien fermés, de manière à éviter l'existence, dans l'air de l'usine, de poussières riches en plomb, qui amèneraient des empoisonnements chroniques de la plus haute gravité.

358. **Chromate de plomb** CrO^4Pb . — Une solu-

tion de chromate de potassium donne, dans les dissolutions des sels de plomb, un précipité d'un beau jaune de chromate de plomb, usité dans la peinture à l'huile sous le nom de *jaune de chrome*. Dans la nature, le chromate de plomb se trouve cristallisé en prismes obliques d'une couleur rouge : c'est le *plomb rouge* des minéralogistes.

359. CARACTÈRES DES SELS DE PLOMB. — Les sels de plomb solubles sont incolores, d'une saveur douce et astringente. Avec l'acide sulfurique et les sulfates, ils donnent un précipité de sulfate de plomb blanc et insoluble; avec les alcalis caustiques, ils précipitent de l'hydrate PbO^2H^2 , soluble dans un excès de potasse ou de soude.

Le chlorure de sodium donne un précipité blanc, cristallin, de chlorure de plomb soluble dans 33 fois son poids d'eau bouillante.

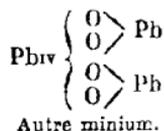
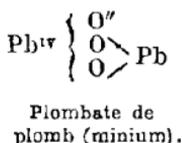
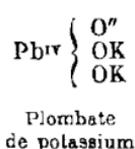
L'iode de potassium et le chromate de potassium les précipitent en jaune.

L'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins en séparent du sulfure de plomb de couleur noire, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

360. RELATIONS DU PLOMB. — Le plomb présente plusieurs points de ressemblance avec les métaux de la famille du calcium; c'est après eux qu'on doit le ranger, sans cependant le faire entrer dans le même groupe. Comme le calcium, le baryum, il donne un sulfate insoluble et indécomposable par la chaleur, un carbonate insoluble cristallisant comme l'arragonite, un bioxyde PbO^2 ; ses sels sont isomorphes avec ceux des métaux du calcium. Mais il s'en distingue par divers caractères; il ne décompose pas rapidement l'eau à froid; son oxyde est réductible par le charbon, son sulfure insoluble. Enfin il possède une propriété qui le

sépare nettement des autres métaux diatomiques. Dans certaines combinaisons, il fonctionne comme tétratomique : ainsi on connaît un dérivé organo-métallique dans lequel un atome de plomb est saturé par quatre groupes monoatomiques, *éthyle* C^2H^5 ; c'est le *plomb tétréthyle* $Pb^{IV} (C^2H^5)^4$.

Dans les miniums Pb^2O^3 et Pb^3O^4 , un des atomes de plomb fonctionne comme tétratomique; le plomb est de même tétratomique dans le plombate de potassium :



361. ACTION DES SELS DE PLOMB SUR L'ORGANISME.

— Les sels de plomb sont vénéneux; l'empoisonnement affecte la forme aiguë ou la forme chronique. .

La forme aiguë s'observe par suite de l'ingestion des sels solubles de plomb. Les malades sont pris de nausées, de douleurs violentes du ventre, d'engourdissement des membres inférieurs; l'abattement est général. Quand la mort survient, c'est au bout de trois ou quatre jours. On combat facilement cette forme de l'intoxication si l'on est appelé peu de temps après l'ingestion du poison; en administrant au malade du sulfate de magnésie, on transforme le sel de plomb en sulfate insoluble, dont on débarrasse l'économie par des purgations.

La forme lente de l'empoisonnement saturnin est plus grave et plus fréquente. Elle s'observe dans un grand nombre d'industries où l'on manie le plomb ou ses préparations, chez les fabricants de céruse et de vernis,

les broyeurs de couleurs, les peintres, les fondeurs, les étameurs.

Les phénomènes de l'empoisonnement saturnin chronique apparaissent après plusieurs mois de séjour dans une atmosphère viciée par les poussières plombiques. Les individus deviennent pâles, maigres, et sont pris de la colique dite *colique des peintres*, dont les crises s'accompagnent de violentes douleurs. En même temps, le système nerveux est profondément atteint; il apparaît bientôt des douleurs intenses, de l'anesthésie et souvent de la paralysie, qui affecte spécialement les muscles extenseurs, principalement ceux du poignet et des doigts. Le plomb est éliminé par les reins, mais ceux-ci sont altérés par cette élimination, et l'intoxication s'accompagne d'une albuminurie saturnine qui a été signalée récemment par M. A. Ollivier.

La colique sèche des pays chauds, longtemps considérée comme une espèce morbide particulière, n'est autre qu'une colique saturnine, produite par l'emploi d'eau de mer distillée dans des appareils munis de serpents en plomb. Ce fait important a été établi par les recherches de M. le docteur A. Lefèvre.

Une bonne disposition des ateliers où l'on travaille le plomb et ses préparations est le seul préservatif à employer contre les empoisonnements saturnins.

On doit, par des procédés mécaniques, remplacer autant que possible la main de l'homme, broyer les substances avec de l'eau ou de l'huile dans des moulins bien fermés, ventiler avec soin les ateliers; en un mot, préserver les ouvriers du contact des poussières métalliques.

C'est ce qu'on fait actuellement dans les fabriques de céruse, qui présentent moins de dangers qu'autres fois. Néanmoins, comme dans beaucoup d'industries il

n'est pas facile d'éviter entièrement l'absorption de particules métalliques, les individus dont la santé commence à s'altérer doivent changer de profession s'ils ne veulent pas être exposés à des paralysies qui les rendront invalides le reste de leur existence.

Quant à la manière de reconnaître le plomb dans les organes, nous en parlerons plus tard, en indiquant le procédé général d'analyse qui permet de retrouver les poisons métalliques, ainsi que l'arsenic, le bismuth, l'antimoine et l'étain.

MAGNÉSIUM

362. — Ce métal, dont le poids atomique est 24 et le symbole Mg, ne se rencontre dans la nature qu'à l'état de combinaison : carbonate, carbonate double de magnésium et de calcium, sulfate, silicate, chlorure.

Découvert en 1831 par M. Bussy, il s'obtient par l'action du sodium au rouge sur le chlorure de magnésium, en présence du chlorure de sodium et du fluorure de calcium, qui servent de fondants.

Par son éclat, il ressemble à l'argent. Il est très-léger, sa densité n'est que de 1,75; il fond vers 500° et se volatilise à la chaleur rouge. Dans la flamme d'une bougie, il prend feu et brûle en se convertissant en oxyde de magnésium. Cette oxydation produit une flamme blanche, très-éclairante, et d'un éclat tel que l'œil peut à peine la supporter.

Pur, il ne s'altère pas sensiblement dans l'air sec. Dans l'air humide ou dans l'eau à froid, il s'oxyde lentement.

On emploie le magnésium pour produire une lumière artificielle très-vive. Comme sa flamme est riche en

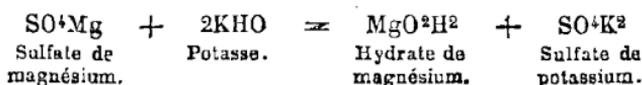
rayons chimiques, on s'est servi de lampes alimentées par du magnésium pour prendre des photographies dans les endroits où ne pénètre pas la lumière du soleil, comme les catacombes et l'intérieur des pyramides.

363. Oxyde de magnésium (*magnésie*) MgO . — Cet oxyde, que fournit la combustion du métal, se prépare d'ordinaire au moyen du carbonate basique de magnésium ou magnésie blanche (page 401), que l'on calcine au rouge dans des creusets. La magnésie est une poudre blanche très-légère; mais, si l'on tasse fortement le carbonate dans les creusets, après l'avoir humecté, on obtient une magnésie beaucoup plus dense. C'est ainsi qu'on prépare la magnésie commerciale, appelée *magnésie anglaise* et que quelques médecins préfèrent à tort. Plus agrégée que la magnésie ordinaire, elle est plus difficilement attaquée par les acides et convient moins pour l'usage médical.

L'oxyde de magnésium est blanc, pulvérulent, plus ou moins léger, infusible aux plus hautes températures, irréductible par le charbon, presque entièrement insoluble dans l'eau : 10 kilogrammes d'eau n'en dissolvent pas même 2 grammes.

Au contact de l'eau, la magnésie se transforme en un hydrate blanc, amorphe, MgO^2H^2 , que l'on trouve cristallisé dans la nature. L'hydrate amorphe absorbe peu à peu l'acide carbonique de l'air.

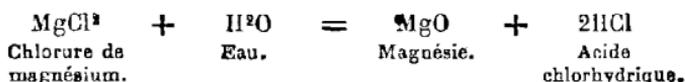
Le même hydrate se précipite par l'addition de la potasse au sulfate de magnésium :



La magnésie calcinée est employée comme antiacide dans les dyspepsies, qui s'accompagnent de renvois

acides. A la dose de 8 à 10 grammes, elle est purgative. C'est le contre-poison de l'acide arsénieux et des acides caustiques, avec lesquels elle donne des sels inoffensifs.

364. Chlorure de magnésium $\text{MgCl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se trouve en dissolution dans l'eau de mer; on peut le préparer en saturant du carbonate de magnésium par l'acide chlorhydrique et concentrant la solution. Il se sépare en cristaux prismatiques renfermant 6 molécules d'eau qu'on ne peut lui enlever par la chaleur sans le décomposer. Quand on chauffe le chlorure hydraté, une partie de son eau de cristallisation réagit sur le sel et le dédouble en magnésie et en acide chlorhydrique :



Une décomposition partielle a déjà lieu par l'ébullition des solutions très-concentrées de chlorure de magnésium; elle explique l'acidité des eaux potables obtenues par distillation de l'eau de mer. De plus, l'acide chlorhydrique dégagé agit sur les tuyaux en plomb du serpentín, et c'est à lui qu'il faut attribuer la présence de petites quantités de plomb dans l'eau de mer distillée. On obvie à cet inconvénient en ajoutant à l'eau de mer, avant de procéder à la distillation, un peu de chaux éteinte qui fixe l'acide chlorhydrique mis en liberté.

Pour obtenir le chlorure de magnésium anhydre, duquel on retire le magnésium, on ajoute du chlorure d'ammonium à la solution du chlorure de magnésium hydraté, et l'on évapore à siccité; toute l'eau de cristallisation est éliminée, et il reste une combinaison de

chlorure de magnésium et de chlorure d'ammonium. Cette combinaison portée au rouge se détruit; le chlorure d'ammonium se volatilise et laisse le chlorure de magnésium en belles lames blanches anhydres, renfermant MgCl^2 .

365. Carbonates de magnésium. — Le *carbonate neutre* CO^2Mg se trouve dans la nature à l'état anhydre, et cristallisé en rhomboèdres comme le spath d'Islande; c'est la *giobertite* des minéralogistes. Dissous dans une eau chargée d'acide carbonique, il s'en sépare par l'évaporation, dans un courant de ce gaz, en prismes rectangulaires, comme ceux de l'arragonite. Ce carbonate présente donc le même dimorphisme que le carbonate de calcium.

Il est insoluble dans l'eau, et se transforme en sel basique lorsqu'on le met en suspension dans l'eau et qu'on porte celui-ci à l'ébullition.

Une solution bouillante de sulfate de magnésium, additionnée de carbonate de sodium en excès, donne un précipité blanc, léger, volumineux, d'*hydrocarbonate de magnésium* ou *carbonate basique*, appelé aussi *magnésie blanche*, et qui est une combinaison de carbonate et d'hydrate de magnésium, avec trois molécules d'eau, il renferme $3\text{CO}^2\text{Mg}$, $\text{MgO}^2\text{H}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$. Cette composition n'est pas constante : la magnésie blanche renferme une plus ou moins grande proportion d'hydrate de magnésium, suivant la durée de l'ébullition.

En Angleterre et en Bohême, on prépare ce corps en précipitant, par le carbonate de sodium, les eaux mères des sources d'où l'on a déjà retiré la plus grande partie du sulfate de magnésium par cristallisation.

L'hydrocarbonate de magnésium se trouve dans le

commerce sous la forme de grands pains rectangulaires blancs, légers et très-friables. Il sert à préparer la magnésie calcinée; on l'emploie aussi comme anti-acide.

366. *Dolomie*. — La dolomie est un carbonate double de magnésium et de calcium; il en existe en France et en Angleterre des gisements importants. On l'utilise pour obtenir les autres sels de magnésium; par exemple, traitée par l'acide sulfurique, elle fournit du sulfate de magnésium soluble et du sulfate de calcium insoluble.

367. **Sulfate de magnésium** $\text{SO}^4\text{Mg} + 7\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel se trouve en dissolution dans l'eau de la mer, qui en contient de 2 à 7 grammes par litre, et dans certaines eaux minérales qu'il rend amères et purgatives : telles sont les sources de Saint-Gervais, en Savoie, de Pullna et de Sedlitz, en Bohême, d'Epsom, en Angleterre. Ces deux dernières en renferment 30 à 32 grammes par litre. Aussi est-il appelé communément *sel de Sedlitz*, *sel d'Epsom*.

Le sulfate de magnésium fourni au commerce s'extrait de ces deux sources. On peut aussi l'obtenir en traitant la dolomie par l'acide sulfurique.

Cristallisé à la température ordinaire, il est en aiguilles renfermant 7 molécules d'eau. Chauffé à 220°, il est anhydre; au rouge vif, il subit la fusion ignée et ne se décompose qu'à une température très-élevée. 100 parties d'eau dissolvent 26 parties de sulfate anhydre à 0° et 72 parties à 100°. Sa saveur est très-amère.

Il est employé comme purgatif et sert à préparer la magnésie blanche ou hydrocarbonate de magnésium.

368. **Phosphates de magnésium**. — Le *phosphate neutre* $(\text{PhO}^4)^2\text{Mg}^3$ se rencontre en petites quantités dans les os, ainsi que dans les cendres des graminées.

Si l'on ajoute du phosphate acide de sodium $\text{PhO}^4\text{Na}^3\text{H}$ à une solution d'un sel de magnésium, en présence d'ammoniaque, il se forme un précipité cristallisé de phosphate double de magnésium et d'ammonium, appelé *phosphate ammoniaco - magnésien* $\text{PhO}^4\text{Mg}(\text{AzH}^4) + 6\text{H}^2\text{O}$. Ce sel se rencontre dans l'urine et dans quelques calculs. Au microscope, il apparaît en grands prismes, isolés ou réunis en étoiles

Un peu soluble dans l'eau pure, ce phosphate double est tout à fait insoluble dans l'eau ammoniacale. Sa formation sert à reconnaître les sels de magnésium ou l'acide phosphorique.

369. Silicates de magnésium. — Un grand nombre de minéraux sont constitués par des silicates de magnésium, anhydres ou hydratés. Le *talç*, *talç de Venise* ou *craie de Briançon* est un silicate anhydre qui se trouve en écailles ou en lames transparentes; les tailleurs s'en servent pour la coupe des habits. Il donne une poudre douce au toucher qui est employée comme fard et sert à faciliter l'introduction des mains dans les gants. L'*amiante* ou *asbeste* est un silicate anhydre en filaments blancs et brillants. L'*écume de mer* ou *magnésite*, avec laquelle on fabrique des pipes, la *serpentine*, très-dure, et dont on fait des mortiers de pharmacie, des vases de cuisine infusibles et durcissant au feu, sont des silicates de magnésium hydratés.

370. CARACTÈRES DES SELS DE MAGNÉSIUM. — Ils sont neutres aux papiers réactifs, incolores, d'une saveur amère très-prononcée, quand ils sont solubles dans l'eau. L'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque, sont sans action sur eux. La potasse et la soude y donnent un précipité blanc d'hydrate de magnésium; les carbonates alcalins en séparent de la

magnésie blanche. Ces précipités ne se forment pas en présence des sels ammoniacaux, parce qu'il se produit des sels doubles, ammoniaco-magnésiens, qui sont solubles. Une réaction caractéristique des sels de magnésium est celle que produit l'addition du phosphate disodique en présence d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux. Il se précipite du phosphate ammoniaco-magnésien sous forme d'une poudre cristallisée.

371. RELATIONS DU MAGNÉSIUM. — Il se rapproche du calcium par l'irréductibilité de son oxyde au moyen du charbon, l'insolubilité et la forme cristalline de son carbonate présentant le même dimorphisme que le carbonate de calcium.

Il s'éloigne des métaux alcalino-terreux et se rapproche du zinc par son inaltérabilité à l'air, son point de fusion élevé, et surtout par la solubilité de son sulfate et la forme cristalline de ses sels, isomorphes avec ceux de zinc. C'est avec ce dernier métal qu'il présente le plus d'analogies.

ZINC

372. Les minerais de zinc sont le sulfure ou *blende*, le silicate et le carbonate, appelés l'un et l'autre *calamine*; ces minerais forment des couches et des amas dans la Haute-Silésie, en Angleterre, en Westphalie, en Belgique, en Espagne.

On grille le minerai pour le convertir en oxyde, on le broie et on le chauffe avec du charbon dans des moules en terre; l'oxyde de zinc cédant son oxygène au charbon, le métal se volatilise et se rend dans des récipients où il se condense. Le zinc commercial renferme toujours des substances étrangères, du fer, du plomb, de l'arsenic, etc. On le débarrasse de ce der-

nier en mélangeant 4 parties de poudre de zinc avec 1 partie d'azotate de potassium, l'introduisant dans un creuset, recouvrant le tout d'une couche de salpêtre et chauffant au rouge. L'arsenic passe à l'état d'arséniate de potassium, et le zinc fondu se réunit en un culot. On ne peut l'obtenir tout à fait pur qu'en réduisant, par le charbon, de l'oxyde préparé avec du sulfate de zinc pur.

Ce métal est blanc bleuâtre, d'une texture cristalline, présentant, après fusion, une densité de 6,862. Son poids atomique est 65, son symbole Zn.

Il est mou et graisse la lime. A la température ordinaire, il est difficile à laminier, mais devient malléable entre 130 et 150°. Aussi, pendant longtemps, n'a-t-on pas su le laminier. A 200-255°, il est tellement cassant, qu'on peut le pulvériser dans un mortier. Il fond vers 550° et distille à 1040°. Au contact de l'air humide ou abandonné sous l'eau, il se recouvre d'une couche d'oxyde et de carbonate hydraté, tous les deux insolubles : la première couche ainsi formée protège le métal contre une oxydation plus avancée. Chauffé au rouge blanc, le zinc brûle avec une belle flamme blanche; le produit de la combustion est l'oxyde ZnO.

Le chlore, le brome, l'iode, le phosphore se combinent directement avec le zinc; il se dissout dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus avec dégagement d'hydrogène.

Le zinc est très-employé. On en fabrique des vases destinés à contenir de l'eau; laminé en feuilles légères et minces, il sert principalement à couvrir les toits des habitations. On doit éviter de fixer les feuilles de zinc avec des clous en fer ou des soudures métalliques : les métaux étrangers formeraient avec le zinc un élément de pile, dans lequel le zinc, plus électro-positif, serait

rapidement oxydé par l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau.

En outre, comme il est le plus dilatable de tous les métaux, on doit agraffer les feuilles de zinc les unes aux autres en leur laissant assez de jeu pour ne pas gêner les mouvements d'expansion et de contraction qu'amènent les alternatives de température.

Le zinc, étant peu altérable à l'air et à l'humidité, sert à protéger le fer contre l'oxydation; le *fer zingué* est appelé improprement *fer galvanisé*. Le fer est mieux préservé de l'oxydation par le zingage que par l'étamage; quand même quelques points de sa surface sont à découvert, il ne s'oxyde pas : le zinc seul est altéré, parce qu'il est plus électro-positif que le fer.

Pour zinguer le fer, il suffit de le plonger dans un bain de zinc fondu. On emploie beaucoup les objets en fer zingués; tels sont les fils de télégraphe, les tuyaux de poêle et de cheminée, les gouttières, les conduites d'eau, etc. Cette industrie importante a été créée en 1836 par M. Sorel.

Les vases en zinc ou en tôle zinguée sont impropres à la conservation des aliments et des boissons. L'eau, le vin, le lait, les huiles se chargent rapidement de sels de zincs vénéneux. Un grand nombre d'empoisonnements ont été occasionnés par l'ingestion d'aliments conservés dans des vases en zinc.

373. Oxyde de zinc ZnO . — L'oxyde de zinc produit par la combustion est en flocons blancs, légers, que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *nihil album*, *lana philosophica*. Obtenu par la calcination du carbonate de zinc, il est lourd et pulvérulent. On en fabrique aujourd'hui de grandes quantités par la combustion du zinc dans un courant d'air : il est employé pour la peinture sous le nom de *blanc de*

zinc, à la place de la céruse (carbonate de plomb), sur laquelle il présente l'avantage de ne pas noircir par l'hydrogène sulfuré, et de ne pas être vénéneux.

L'oxyde de zinc est blanc, infusible, sans saveur, insoluble dans l'eau. Il n'attire pas l'acide carbonique de l'air et ne s'unit pas à l'eau quand il a été fortement calciné. L'addition de potasse à un sel de zinc soluble donne un précipité d'*hydrate* ZnO^2H^2 , qui absorbe facilement le gaz carbonique. L'oxyde et l'hydrate de zinc sont des bases puissantes qui neutralisent les acides en donnant des sels isomorphes avec ceux du magnésium. Ils sont en outre solubles dans la potasse et dans la soude; un excès d'alcali ajouté à un sel de zinc redissout le précipité formé au début de la réaction.

L'oxyde de zinc est prescrit comme antispasmodique; à la dose de 10 à 12 grammes par jour, il a été vanté contre l'épilepsie.

L'industrie du blanc de zinc, créée par M. Leclaire, en fournit annuellement plus de 6 millions de kilogrammes.

374. Chlorure de zinc $ZnCl^2$. — On dissout le zinc dans l'acide chlorhydrique, et l'on évapore la solution de manière à chasser tout l'acide chlorhydrique. On chauffe le résidu jusqu'à fusion du chlorure de zinc (environ 250°), et on le coule sur des plaques de faïence où il se prend en masses blanches, déliquescentes. Par évaporation dans le vide de sa solution aqueuse, il cristallise en octaèdres, renfermant une molécule d'eau $ZnCl^2 + H^2O$.

Le chlorure de zinc fondu est employé pour cautériser les plaies cancéreuses.

En délayant de l'oxyde de zinc dans une solution de chlorure de zinc marquant 58° Baumé et additionnée

d'un peu de carbonate de sodium, on obtient une pâte pour peinture blanche, qu'on applique sans huile siccatrice et qui sèche rapidement (Sorel).

Sans carbonate de sodium, la pâte durcit très-vite; elle constitue alors une sorte de ciment qui devient très-dur et sert au moulage d'objets d'ornement.

375. **Sulfate de zinc** $\text{SO}_4\text{Zn} + 7\text{H}_2\text{O}$. — Il se produit dans la préparation de l'hydrogène par l'action du zinc sur l'acide sulfurique. Les ateliers de dorure et de galvanoplastie où l'on se sert de piles de Bunsen en fournissent de grandes quantités au commerce. A Goslar, dans le Hanovre, où l'on exploite un minerai de plomb renfermant du sulfure de zinc et de fer, on obtient par grillage et lavage du minerai une solution de sulfate de zinc et de fer. Cette solution étant évaporée à siccité, on introduit le résidu dans des cornues en grès, où il est calciné. Le sulfate de fer se détruit en acide sulfurique fumant qui distille et en oxyde ferrique insoluble qui reste dans la cornue avec le sulfate de zinc non décomposé. Il suffit de reprendre celui-ci par l'eau bouillante, de filtrer et de concentrer la liqueur.

Le sulfate de zinc, appelé aussi *couperose blanche*, *vitriol blanc*, est en cristaux transparents, efflorescents, renfermant 7 molécules d'eau comme ceux du sulfate de magnésium, avec lesquels ils sont isomorphes. Sa saveur est âcre et styptique. Il se dissout dans deux fois son poids d'eau à 0° et dans son poids d'eau bouillante.

Il ne se décompose qu'au rouge en oxyde de zinc, acide sulfureux et oxygène.

Il est employé dans l'industrie des indiennes. En médecine, on s'en sert comme astringent, en injections et en collyres : on le prescrit aussi quelquefois comme vomitif.

376. CARACTÈRES DES SELS DE ZINC. — Les sels de zinc sont incolores, d'une saveur désagréable. La potasse, la soude et l'ammoniaque y donnent un précipité blanc d'hydrate de zinc qui se redissout dans un excès d'alcali.

Les carbonates alcalins y donnent un précipité blanc de carbonate de zinc, insoluble dans un excès de réactif, mais soluble dans l'ammoniaque.

Le sulfhydrate d'ammoniaque et les sulfures alcalins précipitent du sulfure de zinc blanc, insoluble dans l'eau. C'est le seul sulfure insoluble qui ne soit pas coloré. L'hydrogène sulfuré ne précipite que partiellement les sels de zinc et seulement dans les solutions neutres.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc de ferrocyanure de zinc.

377. RELATIONS DU ZINC. — Par ses propriétés, son aspect, son point de fusion, la forme cristalline de ses sels isomorphes avec ceux du magnésium, il se rapproche de ce métal. Il en diffère, entre autres caractères, par la facile réductibilité de son oxyde au moyen du charbon et par l'insolubilité de son sulfure.

Le magnésium et le zinc forment un groupe naturel dans la famille des métaux diatomiques.

CHAPITRE XVIII

CUIVRE. — MERCURE

Cuivre. — Alliages de cuivre. — Oxydes. — Chlorures, sulfures, sulfate, arsénite, carbonates de cuivre. — Caractères des sels de cuivre. — Action des sels de cuivre sur l'organisme.

Mercure. — Relations du mercure avec les autres métaux. — Combinaisons mercurieuses, oxyde, azotate, chlorure, iodure mercurieux. — Caractères des sels mercurieux. — Combinaisons mercuriques : oxyde, sulfure, azotate, sulfate, chlorure, iodure mercurique. — Caractères des sels mercuriques. — Action du mercure sur l'organisme.

CUIVRE

378. — Le cuivre est connu dès la plus haute antiquité : son usage a précédé de plusieurs siècles celui du fer. Il se trouve à l'état natif ou à l'état d'oxyde et de carbonate d'une exploitation facile; le minerai le plus abondant est la pyrite cuivreuse ou sulfure double de cuivre et de fer. Divers procédés sont usités pour son extraction; nous nous contenterons de citer le *procédé anglais*.

La pyrite cuivreuse, accompagnée de sa gangue siliceuse ou calcaire, est soumise au grillage; le sulfure de fer, plus oxydable, se transforme en grande partie en oxyde ferrique et gaz sulfureux. Après le grillage, le minerai additionné de silice si sa gangue est calcaire, ou de calcaire si elle est siliceuse, est mélangé

avec de la houille et chauffé dans un four à réverbère. La silice et le calcaire donnent un silicate de calcium facilement fusible, dans lequel le fer vient se concentrer à l'état de silicate ; en effet, l'oxyde ferrique est réduit par le charbon à l'état de protoxyde qui s'unit à la silice. La scorie est alors formée de silicate double de calcium et de fer fusible, au-dessous duquel se réunit le sulfure de cuivre, débarrassé de la plus grande partie du fer. Ainsi purifié, le sulfure de cuivre renferme 23 pour 100 de métal ; il porte le nom de *matte bronzée*.

Par grillage et fusion à l'air, la matte bronzée perd presque tout son soufre, qui s'oxyde, et le produit de ce grillage, appelé *matte blanche*, renferme alors 78 pour 100 de cuivre.

La matte blanche est ensuite additionnée de minerais de cuivre exempts de sulfure (oxyde et carbonate), grillée et fondue de nouveau ; l'oxygène de ces minerais oxyde presque tout ce qui reste de soufre ; on obtient le *cuivre brut*. Pour le raffiner et lui enlever un peu de soufre et quelques métaux étrangers, on le chauffe dans un four à réverbère, de manière à oxyder une portion du métal. Cette portion oxydée réagit sur ce qui reste de sulfure et sur les métaux étrangers qu'elle oxyde, et on a alors le *cuivre rosette*, mélangé d'oxyde cuivreux. On le débarrasse de ce dernier en le fondant sous une couche de charbon et brassant le bain avec une perche de bois vert, qui dégage pendant sa combustion des gaz carbonés au contact desquels les dernières traces d'oxyde cuivreux se réduisent.

Dans les laboratoires, on se procure du cuivre chimiquement pur, en précipitant le sulfate de cuivre par des lames de fer bien décapées.

Le cuivre a une couleur rouge, une odeur et une

saveur sensibles et désagréables; son poids atomique est de 63,5; on le représente par le symbole Cu. Il est très-malléable et très-ductible, tenace à un degré moindre que le fer: un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous une charge de 140 kilogrammes. Après fusion, sa densité est de 8,85. Il fond vers 1150° et cristallise ensuite par fusion. L'air sec ne l'altère pas à froid: en présence de l'humidité et de l'acide carbonique, il se recouvre d'une couche superficielle de carbonate de cuivre, appelé souvent *vert-de-gris*, et qui ne doit pas être confondu avec l'acétate basique de cuivre désigné sous le nom de *vert-de-gris*.

Le cuivre chauffé au contact de l'air brûle facilement en se transformant en protoxyde ou en bioxyde, suivant que l'oxygène est en quantité insuffisante ou en excès.

L'acide sulfurique attaque le cuivre à chaud en donnant du sulfate de cuivre et du gaz sulfureux. L'acide azotique le dissout avec formation d'azotate de cuivre et dégagement de bioxyde d'azote AzO (§ 150). L'acide chlorhydrique l'attaque difficilement, même à chaud.

Sous l'influence des acides faibles, le cuivre donne les sels correspondants: c'est ainsi qu'on prépare le sulfate ou l'acétate de cuivre en humectant des lames de ce métal avec de l'acide sulfurique étendu ou du vinaigre. Les acides gras amènent assez rapidement cette transformation du cuivre en sels; de là le danger que présentent l'usage des vases de cuivre, où l'on ne peut laisser séjourner des aliments, qui se chargent de sels de cuivre.

Au contact de l'ammoniaque, le cuivre s'oxyde rapidement; l'oxyde formé se dissout dans l'ammoniaque.

379. Les usages du cuivre sont connus; il sert à

fabriquer des vases de cuisine, des bassins d'évaporation, des appareils distillatoires, etc. Il entre dans un grand nombre d'alliages de la plus haute importance.

On protège les vases de cuivre contre l'oxydation, en recouvrant leur surface extérieure d'une couche mince d'étain.

Pour opérer l'*étamage*, on commence par décaper le métal en le chauffant et le saupoudrant de chlorhydrate d'ammoniaque, qui transforme l'oxyde de cuivre en chlorure volatil; puis, sur la surface chaude et brillante, on étend de l'étain fondu au moyen d'un tampon d'étaupe.

Les *alliages de cuivre* sont nombreux. Les plus usités sont le *laiton* ou *cuivre jaune*, le *bronze* et le *maillechort*.

Le *laiton* est un alliage de cuivre et de zinc qui peut remplacer le cuivre dans presque tous ses emplois; aussi malléable, aussi ductile que le cuivre pur, il est plus fusible, moins altérable et se prête mieux au travail. Les proportions de zinc dans le laiton varient de 30 à 34 pour 100, suivant l'emploi auquel on destine le laiton : quand il doit être tourné, on y ajoute un peu de plomb et d'étain. Le laiton a une foule d'usages; on en fait des fils, des roucs de montres, des ustensiles de ménage, des garnitures d'armes, des ornements, des boutons de portes, de serrures, etc. Le *similar*, le *chrysocale* sont des laitons renfermant de 83 à 90 de cuivre pour 100 avec lesquels on fabrique les faux bijoux. Le *bronze* est un alliage de cuivre et d'étain en proportions variables (80 à 90 de cuivre pour 100) qui, à l'averser de l'acier, devient malléable par la trempe. On en fait des canons, des cloches, des cymbales, des statues, des médailles, etc.

Le *maillechort* ou *argentan* est un alliage de cuivre,

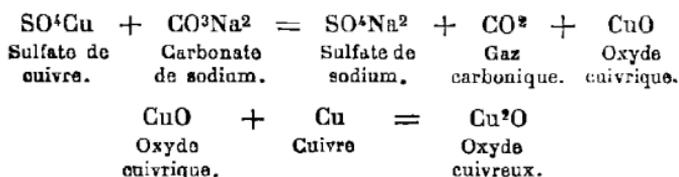
de zinc et de nickel, d'une couleur blanche, peu altérable et avec lequel on fabrique des objets de sellerie, des instruments de physique et la monture de divers instruments de chirurgie.

380. Le cuivre, comme les métaux diatomiques jusqu'à présent étudiés, fournit un chlorure CuCl_2 , un oxyde CuO ; mais, en outre, son atome possède la propriété de se doubler, de manière à former un groupement Cu^2 également diatomique. A ce groupement correspondent des composés dits *cuivreux* ou de *cuprosum*: tels sont le chlorure cuivreux $(\text{Cu}^2)\text{Cl}_2$, l'oxyde cuivreux $(\text{Cu}^2)\text{O}$. Aux sels qui renferment l'atome Cu diatomique, on donne le nom de sels *cuivriques* ou de *cupricum*.

Les composés cuivreux sont peu stables et se transforment facilement en composés cuivriques.

381. **Oxydes de cuivre.** — OXYDE CUIVREUX (*protoxyde de cuivre*) $(\text{Cu}^2)\text{O}$. — Appelé aussi *oxyde rouge de cuivre*, il existe à l'état natif, cristallisé en octaèdres rouges et transparents. On le prépare en calcinant fortement un mélange de 100 parties de sulfate de cuivre, 28 parties de carbonate de sodium et 25 parties de limaille de cuivre.

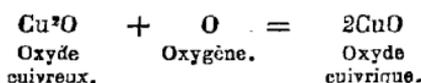
Dans cette réaction, il se forme du sulfate de sodium, de l'acide carbonique et de l'oxyde cuivrique CuO que l'excès de cuivre convertit en oxyde cuivreux Cu_2O :



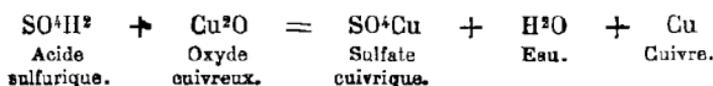
On obtient aussi de l'oxyde cuivreux cristallisé en octaèdres en faisant bouillir de l'acétate de cuivre avec

du glucose, qui s'oxyde aux dépens du sel cuivrique et le transforme en oxyde cuivreux. C'est sur cette réaction qu'est basée la recherche du glucose dans les urines des diabétiques (voyez *Chimie organique élémentaire*, page 266).

Chauffé au contact de l'air, l'oxyde cuivreux absorbe de l'oxygène et se transforme en oxyde cuivrique :



Avec l'acide chlorhydrique, il donne du chlorure cuivreux $(\text{Cu}^2)\text{Cl}^2$, mais avec les autres acides il ne fournit pas de sels correspondants. Ainsi, avec l'acide sulfurique, il donne du sulfate cuivrique et du cuivre métallique :



On voit que les combinaisons cuivreuses sont peu stables et n'ont pas grande importance.

L'oxyde rouge de cuivre, fondu avec le verre, le colore en un beau rouge pourpre, en formant un silicate cuivreux; c'est pour cet usage qu'on le prépare dans les arts.

Comme il s'oxyde à l'air avec une grande facilité, on doit toujours l'additionner d'un peu d'étain ou de fer, qui ramènent l'oxyde cuivrique à l'état d'oxyde cuivreux et qui donnent eux-mêmes des silicates incolores.

382. OXYDE CUIVRIQUE (*bioxyde de cuivre*) CuO . — Par la calcination du cuivre au rouge dans un courant d'air, on obtient l'oxyde de cuivre CuO sous forme

d'une poudre noire et dense. Il se précipite un hydrate de cuivre CuO^2H^2 , de couleur bleue, par l'addition de la potasse à la solution d'un sel de cuivre : cet hydrate perd facilement son eau d'hydratation ; mis en suspension dans l'eau en ébullition, il se convertit en oxyde cuivrique anhydre.

L'oxyde de cuivre se dissout dans l'ammoniaque en donnant une liqueur d'un bleu intense, dans laquelle la cellulose est soluble (voyez *Chimie organique*, page 290).

Il est facilement réduit au rouge sombre par le charbon et l'hydrogène, qu'il convertit en acide carbonique et en eau : de là son emploi pour l'analyse des matières organiques.

C'est une base puissante qui fait la double décomposition avec les acides en donnant les sels cuivriques ou sels de cuivre ordinaire.

383. Sulfures de cuivre. — Le *sulfure cuivreux* $(\text{Cu}^2)^{\text{S}}$ est très-répendu dans la nature, surtout associé au sulfure de fer et constituant le minerai appelé *pyrite cuivreuse*, *cuivre panaché* ; c'est le minerai le plus employé pour l'extraction du métal.

Le *sulfure cuivrique* CuS prend naissance par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions des sels de cuivre. C'est un précipité noir, très-altérable ; abandonné à l'état humide, au contact de l'air, il absorbe de l'oxygène et se convertit en sulfate.

384. Chlorures de cuivre. — Le *chlorure cuivreux* $(\text{Cu}^2)^{\text{Cl}^2}$ se produit par l'action de l'acide chlorhydrique bouillant sur la tournure de cuivre, en présence d'un peu d'acide azotique. Il se forme d'abord du chlorure cuivrique CuCl^2 , qui, par l'ébullition de sa solution chlorhydrique au contact d'un excès de cuivre, donne du chlorure cuivreux. Celui-ci est soluble dans l'acide

chlorhydrique, mais cette solution étendue d'eau laisse déposer le chlorure cuivreux sous forme d'une poudre blanche cristalline.

Le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique absorbe l'oxyde de carbone; il est employé, à cet effet, dans l'analyse des mélanges gazeux.

Il se dissout dans l'ammoniaque; la solution est incolore, mais bleuit rapidement à l'air; elle possède la propriété d'absorber l'acétylène C^2H^2 .

Le *chlorure cuivrique* $CuCl^2 + 2H^2O$ s'obtient par la dissolution de l'oxyde CuO dans l'acide chlorhydrique. Il est soluble dans l'eau avec une couleur verte et cristallise en prismes rhomboïdaux d'un vert bleuâtre, renfermant 2 molécules d'eau.

Sous le nom de *vert de Brunswick*, on emploie une combinaison de chlorure et d'oxyde cuivriques (oxychlorure), que l'on prépare en abandonnant à l'air des feuilles de cuivre mouillées avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque.

385. **Sulfate de cuivre** $SO^4Cu + 5H^2O$. — Ce sel se produit en grande quantité dans l'affinage des matières d'or et d'argent (voyez Or), et par le grillage à l'air des pyrites cuivreuses. On en obtient aussi en mouillant des lames de cuivre hors d'usage, les saupoudrant de fleur de soufre et les chauffant au rouge : il se forme du sulfure de cuivre, qui, abandonné au contact de l'air, se convertit en sulfate que l'on reprend par l'eau.

Le sulfate de cuivre (*vitriol bleu, couperose bleue*) cristallise en parallépipèdes obliques, bleus, d'une saveur styptique et désagréable. Il renferme 5 molécules d'eau qu'il perd entièrement à 250° , en devenant blanc et pulvérulent; au contact de l'eau, le sel anhydre s'hydrate de nouveau et reprend sa couleur bleue

Chauffé au rouge blanc, il se détruit en oxygène, acide sulfureux et oxyde de cuivre.

Il est soluble dans 4 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante. Sa solution, par l'addition d'ammoniaque, donne une liqueur appelée *eau céleste*, d'un beau bleu foncé et qui renferme du sulfate de cuivre ammoniacal.

Il est très-employé dans la teinture sur laine et sur soie pour produire des noirs, des violets et des lilas : il sert en agriculture pour chauler les blés de semence et les préserver de l'action des parasites qui pourraient se développer sur le grain, au sein de la terre.

En médecine, on l'administre contre le croup comme émétique, à la dose de 5 à 20 centigrammes; à l'extérieur, il est caustique et sert à cautériser les ulcères, les aphthes, les chancres atoniques.

Le *sulfate de cuivre ammoniacal*, qui entre dans la composition de quelques collyres, a été aussi vanté contre l'épilepsie; on le prépare en précipitant par l'alcool une solution de sulfate de cuivre dans l'ammoniaque.

386. Arsénite de cuivre $(\text{AsO}_3)_2\text{Cu}, \text{CuO}$ (*vert de Scheele*). — C'est un arsénite basique d'un vert clair, qui se précipite par l'addition d'une solution d'arsénite de potassium à une solution bouillante de sulfate de cuivre. Le *vert de Schweinfurth* est une combinaison d'arsénite et d'acétate de cuivre.

387. Carbonates de cuivre. — Le carbonate neutre CO_3Cu n'est pas connu; par l'addition d'un carbonate alcalin à une solution de sulfate de cuivre, il se dégage de l'acide carbonique et il se sépare un précipité volumineux, bleuâtre, se contractant et verdissant par des lavages à l'eau chaude, et formé par un carbonate basique $\text{CO}_3\text{Cu}, \text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$. Ce carbonate est employé

en peinture sous le nom de *vert minéral*. Il se trouve dans la nature en masses compactes et dures, constituant la *malachite*, dont on fait des objets d'ornement, des vases, des bijoux, des pendules, etc.

Il existe un autre carbonate naturel de cuivre, de la formule $(\text{CO}^2\text{Cu})^2, \text{CuO}, \text{H}^2\text{O}$: c'est l'*azurite* ou *bleu de montagne*, dont on se servait autrefois sous le nom de *cendres bleues*, dans la fabrication des papiers peints, mais qui est aujourd'hui remplacé par l'outremer artificiel. M. Debray a reproduit l'azurite en laissant en contact, dans des matras fermés, une dissolution d'azotate de cuivre avec des morceaux de craie.

388. CARACTÈRES DES SELS DE CUIVRE. — Les sels cuivreux, appelés aussi *sels de cuivre au minimum*, dans lesquels existe le groupement diatomique Cu^2 , ne comprennent que le chlorure, le bromure, l'iodure, le sulfure et le sélénure. Ils sont très-instables; la potasse en précipite de l'hydrate cuivreux jaune $(\text{Cu}^2)^2\text{O}^2\text{H}^2$, que l'ammoniaque dissout en donnant une solution incolore, bleuissant rapidement à l'air.

Les sels cuivriques, dits *sels au maximum*, sont les sels de cuivre ordinaires, renfermant l'atome de cuivre Cu diatomique; leurs formules générales sont semblables à celles des métaux diatomiques précédemment étudiés.

Ils sont tous colorés en bleu ou en vert; les sels neutres solubles dans l'eau ont une réaction acide au papier de tournesol.

La potasse y donne un précipité bleu clair d'hydrate de cuivre CuO^2H^2 , insoluble dans l'eau et noircissant par l'ébullition. Cet hydrate se dissout dans l'ammoniaque avec une belle couleur bleu foncé.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque précipitent les sels de cuivre en noir (sulfure cuivri-

que), insoluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.

Le ferrocyanure de potassium y forme un précipité marron de ferrocyanure cuivrique.

↘ Une lame de fer plongée dans la solution acidulée d'un sel de cuivre se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre métallique; cette réaction est constante et sensible.

La présence de certaines matières organiques modifie quelques-uns des caractères précédents : ainsi, en présence de l'acide tartrique, la potasse ne précipite pas le sulfate de cuivre, mais il n'en est pas moins précipité par le ferrocyanure de potassium et coloré en bleu foncé par l'ammoniaque.

389. ACTION DES SELS DE CUIVRE SUR L'ORGANISME. — Les préparations de cuivre sont très-vénéneuses. Dans la forme aiguë de l'empoisonnement, l'apparition des symptômes est très-rapide; on observe des vomissements verdâtres abondants, des coliques très-douloureuses; le pouls est petit, les urines sont rares. Les individus empoisonnés accusent une saveur cuivreuse persistante et pénible. La mort arrive souvent en quelques heures, après l'apparition d'un ictère, de crampes, de syncope et de convulsions.

Si l'on peut administrer un contre-poison peu de temps après l'ingestion de l'agent toxique, on a beaucoup de chances d'empêcher une terminaison funeste. On prescrit alors la limaille de fer ou le fer réduit qui précipite du cuivre métallique, ou mieux encore de l'albumine, qui forme avec les composés cuivriques un coagulum insoluble. On donnera au malade des œufs délayés dans l'eau, en ayant soin de lui en administrer une nouvelle dose chaque fois qu'un vomissement aura vidé l'estomac.

Les lésions anatomiques de l'empoisonnement aigu ne sont pas constantes; on trouve d'ordinaire la muqueuse des voies digestives rouge et enflammée, quelquefois parsemée d'ecchymoses et même d'ulcérations; d'autres fois, il n'y a aucune lésion appréciable.

Chez les individus qui travaillent le cuivre et ses préparations, il y a souvent un empoisonnement chronique, moins général et moins grave que celui du plomb. Il paraît surtout affecter les fonctions de nutrition et d'assimilation. On observe de l'affaiblissement, une toux sèche et persistante sans que l'auscultation révèle aucune lésion pulmonaire, des sueurs nocturnes, des ulcérations des gencives, mais il n'y a jamais de coliques analogues à celles de l'intoxication saturnine.

Dans ces derniers temps, M. Galippe a nié la toxicité des combinaisons de cuivre. D'après lui, l'ingestion des sels de cuivre ne pourrait être mortelle, parce qu'ils provoquent de suite le vomissement et sont rejetés par l'estomac.

MERCURE

390. — Le mercure se trouve à l'état de sulfure ou *cinabre*, exploité en Europe à Idria, près de Trieste; à Almaden, en Espagne, et en Californie, à New-Almaden. Le traitement du minerai est très-simple: il consiste en une distillation dans un courant d'air; le soufre s'oxyde et se dégage à l'état de gaz sulfureux, tandis que le mercure est recueilli dans des chambres de condensation. La production annuelle du mercure est de trois millions cinq cent mille kilogrammes, sur lesquels la Californie en fournit à elle seule deux millions.

Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire; il est opaque et doué d'un grand éclat. Il se

solidifie à -40° , en cristallisant en octaèdres ; solide, il présente la malléabilité du plomb. Il bout à 360° , mais émet des vapeurs à toutes les températures : on constate ce fait en maintenant au-dessus de la surface du mercure une lame d'or qui blanchit par la formation d'une mince couche d'amalgame, mais ce réactif n'est pas assez sensible pour constater la formation de vapeur mercurielle à de basses températures. M. Merget emploie comme réactif une feuille de papier imprégnée d'un sel d'argent, que le mercure décompose en mettant en liberté de l'argent, qui colore le papier en noir. On peut ainsi démontrer que le mercure émet des vapeurs même quand il est solide.

Le mercure ne s'altère pas à la température ordinaire ; chauffé à 350° dans l'air ou l'oxygène, il se recouvre d'une pellicule rouge d'oxyde mercurique. Le soufre, le chlore, le brome, l'iode s'y combinent à froid. L'acide azotique l'attaque facilement : il en est de même de l'acide bromhydrique, de l'acide iodhydrique, de l'acide sulfurique concentré à chaud, qui donne en même temps du gaz sulfureux. L'acide chlorhydrique est sans action.

Agité longtemps à l'air, le mercure se divise et donne une poudre grise sans éclat, autrefois usitée en médecine. Trituré avec de la graisse, il se divise, s'éteint, comme on dit vulgairement, en colorant la masse en gris. Le mélange de parties égales de graisse et de mercure constitue la *pommade mercurielle* ou *onguent napolitain*.

Le mercure métallique sert à l'extraction de l'argent et de l'or par amalgamation : c'est là son principal emploi. Il entre dans la confection des baromètres, des thermomètres : il est la matière première des sels de mercure.

Ses alliages sont appelés *amalgames*. L'amalgame de sodium, employé dans les laboratoires, est cristallisé ; on le prépare en ajoutant peu à peu de petits morceaux de sodium à du mercure légèrement chauffé (1 à 5 parties de sodium pour 100 de mercure).

L'amalgame d'étain constitue l'alliage usité pour l'étamage des glaces. On étend une feuille d'étain mince sur un plan horizontal, on la recouvre de mercure, puis on applique la glace de manière qu'il ne reste entre les deux surfaces aucune trace d'air ou d'humidité : l'amalgame s'attache au verre et lui donne la propriété de réfléchir les objets.

391. Le poids atomique du mercure déduit de ses combinaisons volatiles et de sa chaleur spécifique est égal à 200, et l'atome est représenté par le symbole Hg (du nom latin *hydrargyrum*). Le poids moléculaire déduit de la densité de vapeur du mercure est également 200, d'où il suit que la molécule du mercure ne renferme qu'un seul atome.

392. RELATIONS DU MERCURE. — Le mercure et le cuivre forment un groupe naturel dans les métaux diatomiques ; ils sont liés par les plus étroites analogies. En effet, le mercure, comme le cuivre, donne deux séries de combinaisons. Dans les unes, deux atomes Hg se soudent et donnent un groupement diatomique $(\text{Hg}^2)^n$; tel il est dans le chlorure mercurieux ou calomel $(\text{Hg}^2)\text{Cl}^2$. Ces combinaisons, qui correspondent aux sels cuivreux, sont dites combinaisons de *mercurosum*, *mercureuses* ou *au minimum*.

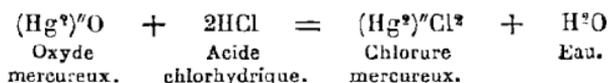
Dans les autres, l'atome Hg est comparable aux autres métaux diatomiques ; comme eux, il est diatomique, fixe deux atomes de chlore ou se substitue à deux atomes d'hydrogène des acides ; tel il est dans le chlorure mercurique HgCl^2 , l'azotate mercurique

(AzO³)²Hg. Ces combinaisons sont dites de *mercuricum*, *mercuriques* ou *au maximum*.

Les sels mercurieux ont plus de stabilité et plus d'importance que les sels cuivreux. Nous étudierons séparément les dérivés mercurieux et les dérivés mercuriques, car, en considérant leurs réactions caractéristiques, ils semblent appartenir à deux métaux différents, le mercuriosum Hg² et le mercuricum Hg. Néanmoins, les sels mercurieux et mercuriques, sous l'influence de divers réactifs, se transforment plus ou moins facilement les uns dans les autres.

Combinaisons mercurieuses.

393. Oxyde mercurieux (Hg²)^{''}O. — Poudre noire qui se produit par la digestion du chlorure mercurieux avec la potasse ou la soude; il est peu stable, et, par l'action de la lumière ou d'une température de 100⁰, il se dédouble en mercure et oxyde mercurique HgO. C'est cependant une combinaison définie, car, traité par l'acide chlorhydrique, il se convertit en chlorure mercurieux (calomel) :

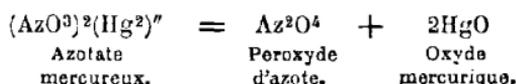


Autrefois, on employait en médecine sous le nom d'*eau phagédénique noire* une eau tenant en suspension de l'oxyde mercurieux. On la préparait en agitant du calomel avec de l'eau de chaux.

394. Azotate mercurieux (AzO³)²(Hg²)^{''} + H²O. — On fait dissoudre à froid deux parties de mercure dans une partie d'acide azotique. Au bout de vingt-quatre heures, le métal en excès est recouvert d'une

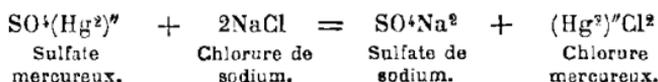
couche de cristaux prismatiques, transparents, incolores, d'azotate mercurieux.

Soumis à l'action de la chaleur, ce sel se décompose en peroxyde d'azote et oxyde mercurique ou oxyde rouge de mercure :



395. Chlorure mercurieux (*calomel, calomelas, sous-chlorure de mercure, protochlorure de mercure, précipité blanc*) Hg^2Cl^2 . — Le chlorure mercurieux se produit sous forme d'un précipité blanc et dense par l'addition d'une solution de chlorure de sodium à une solution d'azotate mercurieux.

On le prépare d'ordinaire par voie sèche, en chauffant au bain de sable, dans de grands matras en verre, à fond plat, un mélange de sulfate mercurieux ¹ et de chlorure de sodium :



On pulvérise le calomel sublimé, puis on le lave avec soin pour lui enlever de petites quantités de chlorure mercurique, provenant de ce que le sulfate mercurieux est mélangé d'un peu de sulfate mercurique. On continue les lavages jusqu'à ce que les eaux ne donnent plus les réactions des sels mercuriques.

1. On obtient le sulfate mercurieux en triturant le sulfate mercurique (voy. p. 430) avec du mercure :



Pour avoir le calomel dans un plus grand état de division, on le soumet à la distillation, en recevant sa vapeur dans de grands récipients froids où elle passe subitement à l'état solide, sans s'agglomérer, et se condense alors en une poudre impalpable. C'est le chlorure mercurieux ainsi divisé qui porte le nom de *calomel à la vapeur*.

Le chlorure mercurieux préparé par sublimation est en masses cristallines, compactes, fibreuses, formées de prismes à base carrée, terminés par un pointement octaédrique. Le calomel à la vapeur est une poudre blanche.

Il se sublime sans fondre entre 420 et 450°.

Le chlorure mercurieux est complètement insoluble dans l'eau. La lumière le jaunit par suite d'une décomposition partielle; aussi est-il bon de le conserver dans des vases opaques.

Il se dédouble en mercure et en chlorure mercurique sous l'influence de l'acide chlorhydrique et des chlorures alcalins; cette transformation est plus rapide en présence des matières organiques. Quand on administre du calomel, on doit éviter de l'associer aux chlorures alcalins. Avec l'acide cyanhydrique ou les cyanures alcalins, il donne du cyanure mercurique, poison violent; aussi ne faut-il jamais le prescrire dans des loochs où il se trouverait associé à l'essence d'amandes amères, qui renferme de l'acide cyanhydrique.

Arrosé d'ammoniaque, de potasse ou de soude, il se colore en noir, en se transformant en oxyde mercurieux.

Le calomel est très-usité comme purgatif et comme vermifuge à la dose de 1 décigramme à 1 gramme. On le prescrit avec avantage dans la dysenterie des pays chauds. Il agit comme altérant, à doses fractionnées de

1 à 5 centigrammes; sous son influence, le sang devient plus liquide et donne un caillot mou. C'est pourquoi on l'a employé contre un grand nombre de phlegmasies, méningite, péritonite puerpérale, etc., etc. A l'extérieur, sous forme de pommade ou pulvérulent, il est usité dans le traitement de diverses maladies de la peau et de manifestations d'origine syphilitique. Souvent, pour l'usage externe, on lui préfère le chlorure mercureux obtenu par précipitation et désigné sous le nom de *précipité blanc*.

396. **Iodure mercureux** Hg^2I^2 . — On mélange le mercure et l'iode dans les rapports des poids atomiques, et l'on triture avec un peu d'alcool destiné à modérer la violence de la réaction jusqu'à ce que le mercure ait disparu et que le tout soit converti en une pâte verte. Celle-ci est broyée sur un porphyre et lavée avec de l'alcool bouillant pour enlever une petite quantité d'iodure mercurique formé en même temps.

L'iodure mercureux est une poudre d'un vert jaune, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Traité par une solution d'iodure de potassium, il se dédouble en mercure et en iodure mercurique qui se dissout dans l'iodure de potassium. Les chlorures alcalins donnent lieu à la même décomposition.

Ce sel se prescrit dans les affections scrofuleuses et syphilitiques, à la dose de 1 à 5 centigrammes par jour environ. Il amène rapidement la salivation mercurielle.

397. **CARACTÈRES DES SELS MERCUREUX.** — Ils sont précipités en noir par l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque. L'ammoniaque en sépare de l'oxyde mercureux noir. Avec l'acide chlorhydrique, les sels mercureux solubles donnent un précipité blanc de calomel, qui noircit par l'addition de l'ammoniaque,

ce qui le distingue du précipité blanc formé par l'acide chlorhydrique dans les sels d'argent.

Comme les sels mercuriques, les sels mercurieux sont précipités par une lame de cuivre; celle-ci se recouvre d'un dépôt brun de mercure qui devient blanc et brillant par le frottement.

Combinaisons mercuriques.

398. Oxyde mercurique (*oxyde rouge de mercure*) HgO . — Il se forme par l'oxydation du mercure chauffé à l'air, à une température voisine de son point d'ébullition; de là le nom de *précipité per se* que lui donnaient les anciens chimistes.

On le prépare par la décomposition de l'azotate mercurieux soumis à l'action de la chaleur (§ 394). Il est pulvérulent, rouge brique, cristallin. Par l'addition d'une solution de potasse à une solution de chlorure mercurique, il se précipite de l'oxyde mercurique également anhydre, mais d'une couleur jaune; cet oxyde précipité est plus divisé que l'oxyde rouge et plus facilement attaqué par les réactifs. Ainsi, en suspension dans l'eau, il donne, avec le chlore, de l'oxychlorure mercurique et de l'acide hypochloreux, tandis que l'oxyde rouge n'est pas attaqué.

Quelle que soit son origine, il est décomposé à 400° en oxygène et en mercure. C'est cette propriété de l'oxyde de mercure, de prendre naissance à 350° par l'oxydation du mercure et de se détruire à 400° , que Lavoisier a mise à profit pour l'analyse de l'air atmosphérique (voyez § 121).

L'oxyde mercurique est employé comme escharotique et stimulant, pour amener la cicatrisation des ulcères syphilitiques et combattre les ophthalmies chro-

niques entretenues par l'ulcération du bord libre des paupières. Il est la base d'un grand nombre de pommades antiophthalmiques, pommades de Lyon, de Desault, de Régent, etc.

399. Sulfure mercurique HgS. — Le sulfure mercurique ou cinabre est le principal minéral de mercure. Il est en masses compactes, d'un rouge brun, donnant une poudre écarlate. On le produit par voie sèche en soumettant à la sublimation un mélange de soufre et de mercure. Il se volatilise sans fondre. Chauffé au contact de l'air, il se détruit avec production de mercure et de gaz sulfureux.

L'acide azotique est sans action sur le sulfure mercurique, même à l'ébullition.

En triturant du soufre avec du mercure, on obtient un sulfure noir, appelé autrefois *æthiops minéral*, et qui se forme aussi par l'action de l'hydrogène sulfuré et des sulfures alcalins sur les sels mercuriques. Ce sulfure noir se transforme en cinabre par la sublimation.

Si on le fait digérer avec un sulfure alcalin, il prend une belle couleur rouge et constitue alors le *vermillon*, qu'on prépare de la manière suivante : on broie 100 parties de mercure avec 38 parties de soufre pendant quelques heures, on ajoute 25 parties de potasse et 150 parties d'eau, en triturant d'abord d'une manière continue, puis de temps en temps à une température de 45°. Après huit heures, le produit commence à rougir, et, quand il a atteint une belle nuance écarlate, on le décante et on le lave.

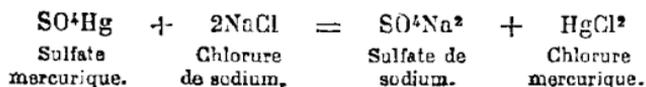
Le cinabre artificiel bien pulvérisé et le vermillon sont employés dans la peinture à l'huile.

400. Azotate mercurique. — On connaît le *sel neutre* $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg} + 8\text{H}^2\text{O}$ cristallisé en grandes lames

rhomboïdales, et un azotate basique $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg}, \text{HgO} + 2\text{H}^2\text{O}$. On n'emploie que le sel neutre en solution dans un excès d'acide azotique sous le nom d'*azotate* ou *nitrate acide de mercure*. Cette solution, dont on se sert pour cautériser les dartres rongeantes et les ulcères cancéreux de la peau, est obtenue par la dissolution à chaud de 100 parties de mercure dans 200 parties d'acide azotique et l'évaporation de la liqueur aux trois quarts.

401. **Sulfate mercurique** SO^4Hg . — C'est une masse blanche, cristalline, qui se produit par l'action à chaud de 1 partie 1/2 d'acide sulfurique sur 1 partie de mercure, et qui sert à préparer le chlorure mercurique. Trituré avec du mercure, le sulfate mercurique se transforme en sulfate mercureux destiné à l'obtention du calomel.

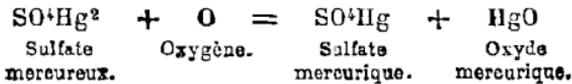
402. **Chlorure mercurique** (*bichlorure de mercure; sublimé corrosif*)¹ HgCl^2 . — Il se prépare par double décomposition entre le sulfate mercurique et le chlorure de sodium :



On mélange intimement les deux sels, et on les introduit dans des matras de verre à fond plat qui sont chauffés au bain de sable et à la partie supérieure desquels se condense le sublimé. Comme le sulfate mercurique peut renfermer du sulfate mercureux, on l'ad-

1. Quelques chimistes, appelant le calomel sous-chlorure de mercure, donnent au sublimé corrosif le nom de protochlorure, réservé ordinairement au calomel. Ces différences de nomenclature pouvant amener des erreurs, il vaut mieux désigner les chlorures de mercure par leurs noms vulgaires, ou par les noms de chlorure mercureux et de chlorure mercurique.

ditionne d'un dixième de peroxyde de maganèse, qui, oxydant le sel mercurieux, le fait passer à l'état de sel mercurique et d'oxyde rouge de mercure :



On fabrique aussi le chlorure mercurique en dirigeant un courant de chlore sur du mercure chauffé ; ce procédé est suivi en Angleterre.

Le chlorure mercurique sublimé est en masses blanches, compactes, translucides, cristallines, friables, formées d'octaèdres à base rectangulaire. Par cristallisation dans l'eau, il est en prismes rhomboïdaux droits, anhydres comme le sel sublimé.

100 parties d'eau en dissolvent 6 parties 57 à 10°, 7 parties 39 à 20', et 53 parties 96 à 100°. On voit que la solubilité augmente beaucoup avec la température. Il est soluble dans l'éther et dans l'alcool ; ce dernier en dissout 40 pour 100 de son poids à froid.

Sa saveur est âcre et styptique : il est très-vénéneux : à la dose de 10 à 20 centigrammes, c'est un poison des plus violents. Sa solution est précipitée en blanc par l'albumine, qui forme avec lui un coagulum insoluble. L'albumine est le contre-poison le plus certain du sublimé corrosif. Le précipité qu'elle fournit se dissout dans un grand excès d'albumine et dans les solutions des chlorures alcalins. Aussi, dans les cas d'empoisonnement, faut-il donner l'albumine à doses répétées et provoquer le vomissement après chaque ingestion.

On administre quelquefois le sublimé corrosif à l'intérieur, après l'avoir associé à des matières albuminoïdes, lait, blanc d'œuf, gluten, farine, de manière à avoir une combinaison insoluble, mais se dissolvant

lentement à la faveur des chlorures du suc gastrique.

On prescrit le sublimé corrosif, à la dose de 1 centigramme, pour combattre les maladies vénériennes. La *liqueur de Van Swieten* est une solution au millième de sublimé dans un mélange d'eau et d'alcool. Le sublimé entre également dans la composition des pilules antisyphilitiques, dites de *Dupuytren*. Il est le principe actif de diverses liqueurs destinées à détruire les taches de rousseur, à combattre les démangeaisons cutanées, les dartres, etc. ; tels sont les cosmétiques appelés *lotion de Gowland*, *lotion de Henry*, *lait antéphélique*.

C'est un puissant agent antiseptique ; il est employé pour conserver les pièces anatomiques.

403. Il donne, avec les chlorures alcalins, des sels doubles, solubles dans l'eau. Le chlorure d'ammonium et de mercure (*sel alembroth*), étant plus soluble que le sublimé, est préféré pour les bains mercuriels. Au lieu de préparer ce chlorure double à l'avance, on se contente de dissoudre dans 500 grammes d'eau le sublimé et le sel ammoniac et d'ajouter cette solution au bain.

404. **Iodure mercurique** HgI^2 . — Par le mélange d'une molécule de chlorure mercurique et de deux molécules d'iodure de potassium, il se précipite de l'iodure mercurique sous l'aspect d'une poudre cristalline d'un rouge magnifique.

Ce sel se dissout à chaud dans une solution de chlorure de sodium et s'en sépare, par le refroidissement, sous la forme d'octaèdres aigus à base rhombe.

Il fond par la chaleur, puis se volatilise en cristaux jaunes. Il suffit de comprimer les cristaux jaunes pour qu'ils redeviennent rouges.

L'eau en dissout $\frac{1}{15}$ à froid ; il est soluble à chaud

dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Il forme, avec les iodures alcalins, des iodures doubles, solubles dans l'eau.

Il sert, dans les arts, pour la peinture à l'aquarelle et à l'huile. Incorporé à l'huile d'olive et à l'axonge, il est usité comme caustique contre le lupus ; l'application de ce caustique est très-douloureuse.

405. CARACTÈRES DES SELS MERCURIQUES. — Ils sont précipités par l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque et donnent du sulfure mercurique noir, que l'acide azotique, même bouillant, ne dissout pas.

La potasse y forme un précipité jaune d'oxyde mercurique insoluble dans un excès de réactif. L'iodure de potassium en sépare de l'iodure mercurique rouge.

Dans les solutions acidulées des sels mercuriques, le cuivre se recouvre d'une couche de mercure qui blanchit et devient brillante par le frottement.

406. ACTION DU MERCURE SUR L'ORGANISME. — Les composés mercuriaux sont toxiques ; l'empoisonnement affecte la forme suraiguë, la forme aiguë ou la forme lente (Tardieu).

Dans la forme suraiguë, on observe des vomissements et des évacuations biliaires répétés, de violentes douleurs avec tension du ventre ; le malade accuse une saveur métallique et une sensation de brûlure dans la gorge et l'œsophage, s'étendant jusqu'au creux épigastrique ; les urines sont rares, l'haleine fétide, le pouls petit, la peau froide, la salivation abondante. Les lèvres et les joues sont gonflées, d'un rouge luisant ; l'abattement est extrême, et la mort arrive habituellement dans les vingt-quatre heures.

Dans la forme aiguë, les accidents sont les mêmes, mais moins violents ; il y a souvent une réaction temporaire, et la mort n'arrive qu'après 8, 12 ou 15 jours. Dans les empoisonnements par les mercuriaux, les cas

de guérison sont fréquents, lorsqu'on a pu administrer l'eau albumineuse peu de temps après l'ingestion du poison, qui est presque toujours du sublimé corrosif.

A l'autopsie, on trouve la membrane muqueuse de la bouche gonflée, ramollie, revêtue d'un enduit pul-tacé très-épais; l'estomac est couvert de petites ecchy-moses, le sang est noir et fluide, les reins présentent la dégénérescence graisseuse.

La forme lente de l'empoisonnement s'observe chez les individus qui sont soumis à l'absorption répétée de très-petites doses de mercure ou de préparations mer-curielles : tels sont les doreurs, les étameurs de glaces, les fabricants de baromètres et de thermomètres, les ouvriers chapeliers qui fabriquent les chapeaux de feutre et détachent les poils à l'aide de brosses trem-pées dans l'azotate acide de mercure.

Cet empoisonnement se révèle par de nombreux symptômes. Au début, les gencives se gonflent, de-viennent douloureuses et se recouvrent d'une pellicule blanche; l'haleine est fétide, puis apparaît une salivation abondante, spéciale à cette intoxication. L'affaiblissement des forces musculaires, la diminution de l'intelligence, un tremblement général commençant par les membres supérieurs, les convulsions épilepti-formes sont les phénomènes les plus graves. On constate en outre une éruption spéciale de la peau, appelée *hydrargyrie*.

Le mercure est éliminé par les reins, en détermi-nant des altérations analogues à celles de la maladie de Bright et qui rendent compte de l'albuminurie observée pendant la vie.

MM. Melsens et Natalis Guillot ont démontré que l'iodure de potassium facilite l'élimination du mercure de l'économie.

CHAPITRE XIX

FER

Fer : extraction, propriétés. — Fonte et acier. — Combinaisons ferreuses : sulfure, chlorure, iodure, sulfate, carbonate ferreux. — Caractères des sels ferreux. — Combinaisons ferriques : oxyde ferrique, oxyde ferroso-ferrique. — Acide ferrique. — Sulfures, chlorure ferrique. — Caractères des sels ferriques.

407. — Le fer est très-répan­du dans la nature, combiné soit au soufre, soit à l'oxygène. Les sulfures, ne fournissant que du métal de qualité inférieure, ne sont guère employés. Les principaux minerais oxydés sont : l'*oxyde ferroso-ferrique*, oxyde de fer magnétique ou pierre d'aimant naturelle, l'*oxyde ferrique anhydre*, dont les variétés comprennent le *fer oligiste* et l'*hématite rouge*, l'*oxyde ferrique hydraté*, dont il existe diverses variétés, *fer oolithique*, *hématite brune*, *limonite*, etc., et enfin le *fer spathique* ou *carbonate ferreux*, minerais importants, car il se trouve ordinairement à côté des gisements de houille nécessaires à l'industrie du fer.

Ces minerais sont mêlés de parties étrangères, d'une gangue formée de silice, d'argile ou de silicate calcaire.

La méthode d'extraction du fer dite des hauts fourneaux, par laquelle on produit la presque totalité du

fer, consiste à réduire par le charbon les minerais oxydés; le métal mis en liberté passe à l'état de fonte, combinaison de fer et de charbon, tandis que les matières étrangères se convertissent en une scorie plus

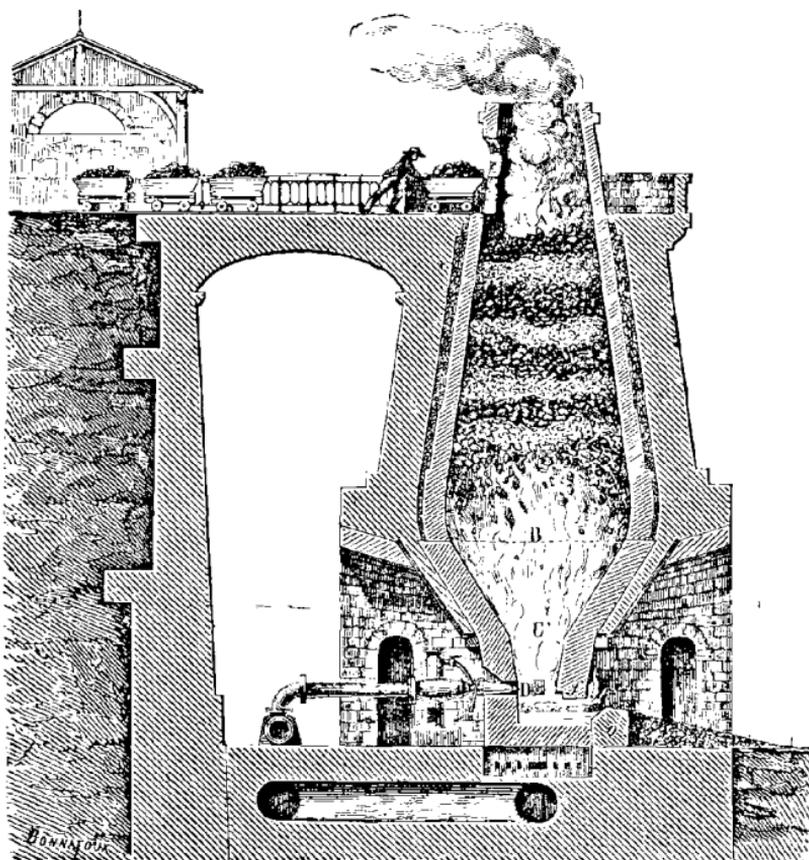


Fig. 42. — Haut fourneau.

fusible; dans des opérations ultérieures, on affine la fonte, c'est-à-dire qu'on la transforme en fer.

Un haut fourneau (fig. 42) est essentiellement formé de deux troncs de cône accolés par leur base, et d'une hauteur totale de 10 à 20 mètres : par l'ouverture supé-

rieure (*gueulard*), on introduit le mélange de minerai et de coke. La base commune des deux cônes, la partie la plus large marquée B dans la figure porte le nom de *ventre*. Au cône supérieur, on donne le nom de *cuve*, et au cône inférieur, entre B et C, le nom d'*étalages*. Au-dessous des étalages se trouve un espace prismatique CD, appelé l'*ouvrage*, puis vient le *creuset*, formé par le prolongement des parois de l'ouvrage. Une des parois de l'ouvrage est ouverte entre *f* et *o*; c'est par cette ouverture, appelée la *dame*, que s'écoulent les scories fondues. Entre le creuset et l'ouvrage, à la hauteur de la dame, se trouvent en D trois tuyères qui amènent le vent de puissantes machines soufflantes.

Le but que l'on se propose est de réduire l'oxyde de fer en fonte qui, se liquéfiant, descendra dans le creuset, et de convertir la gangue en une scorie très-fusible, se séparant de la fonte par différence de densité, et s'écoulant par la dame au fur et à mesure de sa formation. Pour avoir une scorie fusible, si la gangue est argileuse, on ajoute au minerai une certaine quantité de carbonate de chaux (*castine*); si au contraire elle est trop riche en calcaire, on l'additionne d'argile (*erbue*); dans les deux cas, on cherche à produire avec la gangue un silicate d'aluminium et de calcium facilement fusible.

Pour réduire le minerai, le haut fourneau étant allumé, on introduit par le gueulard des couches alternatives de minerai et de coke; au bout de dix à douze heures, le creuset se remplit de fonte, et la scorie liquide déborde à la partie supérieure et sort par la dame. On enlève alors un tampon d'argile placé à la partie inférieure du creuset, et on laisse la fonte s'écouler dans des rigoles où elle se solidifie. La

marche de l'appareil est continue, et, au fur et à mesure que les matières introduites par le gueulard descendent dans le haut fourneau par suite de la combustion du coke et de la réduction du minerai, on charge de nouveau du minerai et du coke. On n'interrompt la marche d'un haut fourneau que pour le réparer.

Quelles réactions se sont opérées dans cette transformation du minerai en fonte? D'un côté, l'air envoyé par les tuyères convertit le charbon en acide carbonique qui, dans la partie supérieure de l'ouvrage et dans les étalages, se trouvant en présence d'un excès de charbon incandescent, passe à l'état d'oxyde de carbone. Celui-ci, à son tour, dans le ventre et jusque dans la cuve, rencontre du minerai oxydé qu'il réduit à cette haute température, et cette réduction continue dans la partie inférieure de la cuve. L'oxyde de carbone se convertit en acide carbonique aux dépens de l'oxygène des minerais; il est un des principaux agents de la réduction. Telle est la marche ascendante de l'air envoyé dans le haut fourneau.

D'un autre côté, le minerai se dessèche dans la partie supérieure, descend dans la cuve, où il commence à se réduire, et dans le ventre, où la réduction s'achève. Dans les étalages, le fer se carbure et passe à l'état de fonte. En même temps, la gangue se convertit en scorie fusible; fonte et scorie descendent ensemble dans l'ouvrage où la température est le plus élevée; ils y entrent en pleine fusion, se séparent en raison de leur différence de densité, la fonte se réunissant dans le creuset,¹ la scorie s'écoulant par la dame.

La conversion de la fonte en fer porte le nom d'*affinage*. Elle comprend deux opérations. Dans la première, on amène la fonte en fusion dans un fourneau rectangulaire, on la recouvre de coke incandescent, et

on injecte à sa surface un violent courant d'air qui fait passer le silicium de la fonte à l'état de silicate de fer, fondant en une scorie légère qui recouvre le métal fondu; en même temps, la fonte perd une partie de son carbone, qui s'oxyde à l'état d'acide carbonique. Après cette première purification, la fonte porte le nom de *fine-métal*. L'affinage se termine par le *puddlage*. On chauffe le fine-métal dans un four à voûte surbaissée avec des oxydes de fer et des scories riches en silicates; sur ce mélange, on dirige la flamme de la houille. A cette haute température, le carbone de la fonte est brûlé par l'oxygène des minerais et des silicates de fer, et le métal devient demi-solide, le fer étant moins fusible que la fonte. L'ouvrier rassemble le métal demi-solide en grosses boules (*loupes*) de 25 à 30 kilogrammes et les porte sous un puissant marteau-pilon qui expulse la scorie et réunit le métal. C'est alors du fer commercial, renfermant de petites quantités de matières étrangères, silicium et carbone.

On peut se procurer du fer cristallisé pur en chauffant au rouge le chlorure ferreux dans un courant d'hydrogène; il est alors en cristaux cubiques (Péligot).

408. Le fer est gris bleuâtre, doué de l'éclat métallique. Il est ductile et malléable; on donne le nom de *tôle* au fer réduit en feuilles par le laminoir. Il est le plus tenace de tous les métaux, car un fil de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous un poids de 249 kilogrammes. Sa cassure est grenue. La densité du fer forgé varie entre 7,4 et 7,9; la densité du fer fondu est de 7,25.

Il ne fond qu'au rouge blanc, c'est-à-dire vers 1600°. Il se ramollit avant de fondre et possède la propriété de se souder à lui-même quand il est martelé à chaud

et de fournir un tout homogène. Le fer et le platine sont les seuls métaux usuels qui possèdent cette propriété précieuse de se souder directement.

Il est attirable à l'aimant et s'aimante lui-même sous l'influence de celui-ci ou d'un courant électrique.

Inaltérable à l'air sec, à la température ordinaire, à s'oxyde au rouge en se convertissant en un oxyde Fe^3O^4 , constituant les battitures qui se séparent du fer pendant qu'on le forge. Légèrement chauffé et porté en lames minces dans de l'oxygène sec, il brûle avec un vif éclat. Quand il est dans un grand état de division, il s'oxyde à l'air avec une énergie telle qu'il est porté au rouge; on le dit alors *pyrophorique*. Il s'obtient dans cet état par la décomposition à chaud de l'oxalate ferreux précipité ou par la réduction de l'oxyde de fer au moyen de l'hydrogène, à une température de 250 à 300°.

Ce qu'on emploie en médecine sous le nom de *fer réduit* est du fer divisé, préparé par la réduction de l'oxyde de fer dans un courant d'hydrogène, à la température du rouge sombre.

A l'air humide, le fer se convertit en oxyde de fer hydraté ou rouille. Dès que l'oxydation est commencée, elle marche rapidement; le métal et la rouille forment un couple voltaïque, qui décompose l'eau, l'oxygène se portant sur le fer plus électro-positif. Il se produit en même temps une petite quantité d'ammoniaque, provenant de l'union de l'hydrogène de l'eau et de l'azote atmosphérique.

On préserve de la rouille les objets de fer en les recouvrant d'une couche de peinture, ou les protégeant à l'aide du zinc ou de l'étain. Le *fer-blanc* est du fer étamé.

Le fer se combine directement à un grand nombre

de métalloïdes, chlore, brome, iode, soufre. Dans les acides sulfurique et chlorhydrique, étendus d'eau, il se dissout en dégageant de l'hydrogène. Avec l'acide azotique fumant, il présente le phénomène de la passivité (§ 158). Dans l'acide azotique étendu, il se dissout sans dégagement de gaz ; l'hydrogène formé réduit une portion de l'acide azotique et produit de l'azotate d'ammonium.

409. **Fonte, acier.** — La *fonte* est une combinaison de fer avec le charbon et le silicium, plus fusible que le fer, renfermant de 2 à 5 pour 100 de carbone. La fonte est blanche ou grise suivant que le refroidissement a été brusque ou lent. On peut transformer la fonte grise en fonte blanche en l'amenant en pleine fusion et la soumettant à un refroidissement brusque. Inversement, la fonte blanche soumise à la fusion et refroidie lentement devient de la fonte grise. Dans le refroidissement lent, une partie du charbon de la fonte se sépare en paillettes noires de graphite qui donnent au métal une teinte grise, uniforme. Dans la fonte blanche, le charbon reste disséminé dans la masse et paraît combiné au fer.

La fonte grise est plus facile à limer, à couper ou à forer ; la fonte blanche est plus dure, mais plus cassante.

En outre, la présence de métaux étrangers, chrome, manganèse, nickel, influe sur la qualité des fontes.

L'*acier* est un fer carburé renfermant de 0,7 à 1,5 pour 100 de charbon. Il devient dur et cassant par un refroidissement brusque opéré sur l'acier chauffé au rouge cerise : c'est ce qu'on appelle la *trempe*. En le recuisant avec précaution, on le détrempe partiellement ; sa dureté diminue, et son élasticité augmente. Le recuit a lieu à des températures variables, suivant

l'usage auquel l'acier est destiné. L'acier est d'autant moins dur et d'autant plus élastique qu'il est recuit à de plus hautes températures.

L'acier le plus élastique, dont on fabrique des ressorts de montre, est chauffé à 235°. La température du recuit est indiquée par la couleur que prend l'acier pendant qu'on le chauffe. A 200°, il est jaune paille; à 293°, bleu indigo.

On obtient l'acier soit par une décarburation partielle de la fonte, opérée en la maintenant pendant quelques heures à l'état liquide sous une couche de scories riches en oxydes de fer, soit en chauffant des barres de fer avec du charbon (il porte alors le nom d'*acier de cémentation*). Comme la partie extérieure des barres est plus carbonée que l'intérieur, on réunit les barres, on les porte au rouge, et on les forge de manière à donner de l'homogénéité à la masse. C'est l'*acier corroyé*.

L'acier Bessemer provient de la décarburation partielle de la fonte, maintenue en pleine fusion, et qu'on fait traverser par un violent courant d'air, sous l'influence duquel le carbone de la fonte s'oxyde.

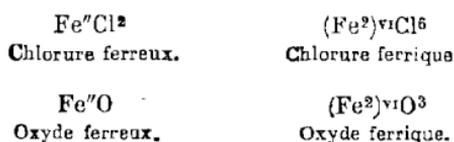
410. Le fer métallique est employé en médecine; comme toutes les préparations ferrugineuses, il est prescrit dans la chloro-anémie. On se servait autrefois de la limaille de fer porphyrisé; on lui préfère aujourd'hui le fer réduit par l'hydrogène.

411. *Formules générales des dérivés du fer.* — Le poids atomique du fer déterminé par sa chaleur spécifique et l'examen d'un grand nombre de ses combinaisons est de 56; on représente l'atome par le symbole Fe. Cet atome est diatomique; les sels qu'il fournit résultent de la substitution d'un atome de fer à deux atomes d'hydrogène des acides: ils sont isomorphes.

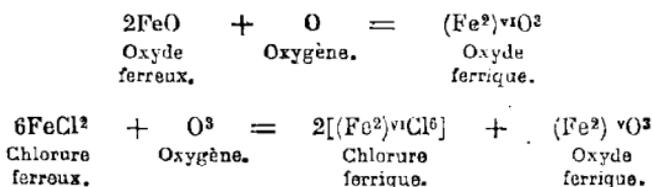
avec les sels de zinc et de magnésium. Par ces caractères, le fer se rapproche donc de ces deux métaux, mais il s'en éloigne complètement, ainsi que tous les métaux précédemment étudiés, par une autre série de combinaisons dont jusqu'à présent nous n'avons pas vu les analogues.

Deux atomes de fer se soudent et donnent un groupement Fe^3 qui a la propriété de fixer 6 atomes de chlore ou de se substituer à 6 atomes d'hydrogène des acides; tel il apparaît dans le chlorure $(\text{Fe}^3)^{\text{vi}}\text{Cl}^6$, dont le poids moléculaire a été déterminé par la densité de vapeur, dans le sulfate $(\text{SO}^4)^3(\text{Fe}^3)^{\text{vi}}$, etc.

Les combinaisons dans lesquelles fonctionne le fer diatomique Fe^{ii} sont appelées *combinaisons au minimum, ferreuses* ou de *ferrosium*. Celles qui renferment le groupe $(\text{Fe}^3)^{\text{vi}}$, hexatomique, sont dites *au maximum, ferreuses* ou de *ferricum* :



Les dérivés ferreux se convertissent facilement en dérivés ferriques par l'action des oxydants :

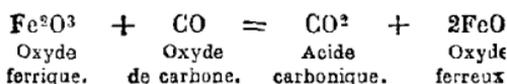


Au fer se rattachent d'autres métaux dont nous indiquerons plus loin les analogies : ce sont le manganèse, le chrome, le nickel, le cobalt, et enfin l'aluminium,

qu'on ne pourrait séparer du fer, comme nous le verrons, quoiqu'il ne fonctionne jamais comme élément diatomique.

Combinaisons ferreuses.

412. Oxyde ferreux FeO . — C'est une poudre blanche qu'on obtient en réduisant au rouge l'oxyde ferrique Fe^2O^3 , par un courant d'oxyde de carbone :



L'hydrate FeO^2H^2 est blanc et se précipite par l'addition de la potasse à une solution de sulfate ferreux. Il s'altère immédiatement au contact de l'air et se colore en vert, puis en brun en passant à l'état d'hydrate ferrique.

413. Sulfure ferreux FeS . — Produit par la combinaison directe du fer et du soufre chauffés au rouge, il est en masses cassantes, brunes, d'un aspect métallique. Le fer dit en limaille et la fleur de soufre mélangés et humectés d'eau se transforment en sulfure ferreux à la température ordinaire avec production de chaleur et dégagement de vapeur d'eau.

Le précipité noir fourni par le sulfhydrate d'ammoniaque dans la solution des sels ferreux est du sulfure ferreux divisé, qui s'oxyde facilement à l'air en donnant du sulfate ferreux, puis du sulfate ferrique.

Le sulfure de fer obtenu par fusion de ses deux constituants est employé dans les laboratoires pour obtenir l'acide sulfhydrique.

Grillé au contact de l'air, il se transforme en sulfate.

414. **BISULFURE FERREUX** FeS^2 . — Ce sulfure, très-répandu dans la nature, constitue la pyrite de fer, qui se présente sous deux formes cristallines différentes. La pyrite blanche est en prismes rhomboïdaux droits, d'un jaune verdâtre; la pyrite jaune est cubique, brillante, d'un éclat métallique d'un jaune d'or. La première s'oxyde à l'air à la température ordinaire; la seconde est inaltérable. L'une et l'autre chauffées en vases clos donnent du soufre et un sulfure double Fe^2S^3 .

415. **Chlorure ferreux** (*protochlorure de fer*) FeCl^2 . — Un courant de gaz chlorhydrique dirigé sur du fer porté à l'incandescence dans un tube de porcelaine le convertit en chlorure anhydre FeCl^2 . Ce corps est sous la forme d'écaillés blanches, nacrées, volatiles à une température élevée.

Par dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique et concentration de la liqueur, le chlorure ferreux s'obtient en cristaux volumineux, verdâtres, renfermant $\text{FeCl}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. Le chlorure hydraté perd son eau par la chaleur, mais en même temps il s'altère en donnant du chlorure ferrique et de l'oxyde ferrique.

Ce sel est employé en médecine comme les autres ferrugineux.

416. **Iodure ferreux** (*proto-iodure de fer*) FeI^2 . — On chauffe à 80° un mélange d'iode, de limaille de fer et d'eau; l'iode disparaît rapidement en se combinant au fer, et par filtration on obtient une solution verdâtre d'iodure ferreux, très-altérable au contact de l'air. Par évaporation dans un courant d'hydrogène, elle donne des cristaux verdâtres, $\text{FeI}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$.

On isole d'ordinaire l'iodure ferreux en concentrant la solution, après y avoir ajouté un peu de tournure de fer qui empêche son altération à l'air, et, quand elle est

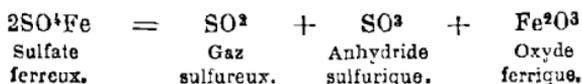
suffisamment concentrée pour se solidifier par le refroidissement, on la coule sur des plaques de faïence. L'iodure ferreux est alors une masse amorphe, d'un blanc verdâtre, déliquescente et s'oxydant rapidement.

Pour l'usage médical, on empêche cette oxydation en associant l'iodure ferreux avec du miel ou du sucre et le façonnant en pilules recouvertes de baume de Tolu ou d'une couche de sucre; telles sont les pilules de Dupasquier, de Blancard. On administre aussi l'iodure de fer sous forme de sirop, en ajoutant une solution d'iodure ferreux à du sirop de sucre bien cuit et chaud, en proportions telles que le sirop renferme, pour 30 grammes, 5 centigrammes d'iodure.

417. Sulfate ferreux (*sulfate de fer, couperose verte, vitriol vert*) $\text{SO}^4\text{Fe} + 7\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en traitant de la ferraille par de l'acide sulfurique étendu. On en fabrique de grandes quantités en grillant les pyrites de fer, laissant leur oxydation se terminer à l'air et reprenant la masse par l'eau. Le sel obtenu par concentration est livré au commerce; il renferme souvent du sulfate de cuivre dont on peut le débarrasser en faisant bouillir sa solution avec des lames de fer qui précipitent tout le cuivre à l'état métallique.

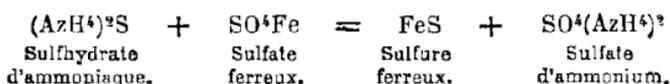
Cristallisé à la température ordinaire, le sulfate ferreux est en prismes rhomboïdaux obliques, comme le sulfate de magnésium et de zinc, et renfermant comme eux 7 molécules d'eau de cristallisation. Il est vert clair.

Soumis à l'action de la chaleur, il se déshydrate à 300° et se décompose au rouge en acide sulfureux, anhydride sulfurique et oxyde ferrique ou colcothar :



Cristallisé, il se dissout dans 164 parties d'eau à 0° et 30 parties à 100°. Sa solution exposée à l'air absorbe de l'oxygène et donne un mélange de sulfate ferrique neutre et de sulfate ferrique basique.

Ce sel est très-employé dans l'industrie pour la teinture des étoffes et la préparation de l'encre. Il sert à désinfecter les matières fécales, en décomposant le sulfhydrate d'ammoniaque qu'il transforme en sulfure de fer et sulfate d'ammonium :



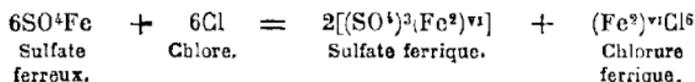
418. Carbonate ferreux CO^3Fe . — Le fer spathique, un des principaux minerais de fer, est du carbonate ferreux, cristallisé en rhomboèdres, affectant la même forme que le spath d'Islande.

Une solution de carbonate de sodium, versée dans une solution de sulfate ferreux, donne un précipité blanc verdâtre de carbonate ferreux hydraté, très-peu stable, s'altérant rapidement en perdant de l'acide carbonique et donnant de l'hydrate ferrique $\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. Récemment précipité, il se dissout facilement dans l'eau saturée d'acide carbonique. Un grand nombre d'eaux minérales ferrugineuses lui doivent leurs propriétés, telles sont les eaux de Spa, de Vals, de Forges. Ces eaux, limpides et incolores à la sortie de la source, se recouvrent promptement d'une pellicule irisée et déposent des flocons d'hydrate ferrique.

Le carbonate ferreux est un bon ferrugineux, qui se dissout facilement dans l'estomac. Il est la base des pilules dites de Blaud ou de Vallet. Pour l'usage médical, on le prépare en triturant le sulfate de fer avec du carbonate de potassium en présence d'une très-petite

quantité d'eau, incorporant à la masse de la gomme et du sucre qui empêchent son altération, concentrant en consistance pilulaire, et réduisant promptement en pilules, que l'on recouvre d'une couche de sucre ou d'une feuille d'argent.

419. CARACTÈRES DES SELS FERREUX. — Ils sont incolores ou d'un vert clair. Ils s'oxydent rapidement à l'air en passant à l'état de sels ferriques jaunes ou bruns. L'acide azotique et le chlore les colorent en brun, en agissant comme oxydants et amenant la même transformation :



Avec la potasse, la soude, l'ammoniaque et les carbonates alcalins, ils donnent un précipité blanc verdâtre d'hydrate ou de carbonate ferreux, qui s'oxydent à l'air en prenant une couleur rouge brun.

L'hydrogène sulfuré ne les précipite pas; le sulfhydrate d'ammoniaque y donne un précipité noir de sulfure ferreux FeS, insoluble dans les sulfures alcalins, très-soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique.

Le ferrocyanure de potassium les précipite en blanc bleuâtre, passant au bleu à l'air.

Le ferricyanure de potassium y donne immédiatement un précipité d'un beau bleu foncé (bleu de Turnbull).

Combinaisons ferriques.

420. Rappelons que dans les combinaisons ferriques 2 atomes de fer se soudent et donnent un groupement

Fe^2 , se comportant comme hexatomique $(\text{Fe}^2)^{\text{vi}}$, et qu'on appelle souvent *ferricum*.

421. Oxyde ferrique $(\text{Fe}^2)^{\text{vi}}\text{O}^3$. — L'oxyde anhydre constitue les minéraux connus sous le nom de *fer spéculaire*, *hématite rouge*, *fer oligiste*; ce dernier cristallise en rhomboédres aigus. Le résidu de la calcination du sulfate de fer dans la préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen (§ 106) est un oxyde ferrique anhydre, le *colcothar* ou rouge d'Angleterre, poudre amorphe, d'un rouge brun.

Le colcothar, chauffé au rouge dans un courant très-lent d'acide chlorhydrique, se convertit en rhomboédres semblables à ceux du fer oligiste (H. Deville).

Par la déshydratation des hydrates ferriques au moyen de la chaleur, on obtient un oxyde ferrique anhydre, moins agrégé que le colcothar, et que l'on employait autrefois sous le nom de *safran de Mars astringent*.

L'oxyde ferrique est facilement réduit par le charbon, l'hydrogène et l'oxyde de carbone : quand il a été fortement chauffé, il est à peine attaqué par les acides.

Le colcothar sert à polir le verre et les métaux; il entre dans la composition de diverses couleurs vitrifiables.

L'*ocre rouge* est une argile mélangée d'oxyde ferrique.

422. Hydrates ferriques. — L'hydrate ferrique obtenu par l'addition de l'ammoniaque à une solution de chlorure ferrique renferme $\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. C'est un précipité volumineux, d'un jaune d'or, qui, à l'état de gelée, constitue le meilleur contre-poison de l'acide arsénieux.

La rouille est un hydrate ferrique renfermant

$2\text{Fe}^3\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. On obtient un hydrate de même composition, et encore prescrit en médecine sous le nom de *safran de Mars apéritif* ou *sous-carbonate de fer*, en précipitant une solution de sulfate ferreux par du carbonate de soude et laissant le précipité de carbonate s'oxyder à l'air et perdre son acide carbonique.

A défaut d'hydrate ferrique en gelée, le safran de Mars apéritif peut être employé avec avantage à la dose de 100 grammes comme contre-poison de l'acide arsénieux.

Lorsqu'on soumet à la dialyse une solution d'acétate ferrique ou une solution d'hydrate ferrique dans l'acide chlorhydrique, ces solutions perdent tout leur acide qui traverse la membrane dialysante, et il reste dans le dialyseur un liquide qui renferme environ 1 0/0 d'hydrate ferrique dissous. Cette modification soluble de l'hydrate ferrique a été découverte par Th. Graham. Elle est précipitée par les alcalis, un grand nombre d'acides et de sels, même par l'eau ordinaire, et il se sépare alors de l'hydrate ferrique, sous forme de flocons ayant l'apparence de la rouille et insolubles dans l'eau.

C'est elle qu'on vend depuis quelque temps sous le nom de *fer liquide*, *fer dialysé*, et dont l'emploi s'est répandu grâce aux efforts d'un charlatanisme effréné.

Le fer dialysé ne présente aucun avantage sur le *safran de Mars apéritif*.

423. **Oxyde ferroso-ferrique** Fe^3O^4 . — L'oxyde ferroso-ferrique se trouve à l'état amorphe ou cristallisé en octaèdres. Il constitue l'aimant naturel et est très-abondant en Suède et en Norvège. C'est un oxyde intermédiaire : combinaison d'oxyde ferreux FeO et d'oxyde ferrique Fe^3O^3 . L'*æthiops martial*, quelque-

fois prescrit comme tonique et anthelminthique, mais peu usité, est un oxyde ferroso-ferrique préparé par la précipitation, au moyen du carbonate de soude, d'un mélange de sulfate ferreux et de sulfate ferrique dissous dans l'eau. L'oxyde artificiel ne jouit pas du pouvoir magnétique de l'oxyde naturel.

424. Acide ferrique. — Quand on dirige un courant de chlore dans de la potasse tenant en suspension de l'hydrate ferrique, on obtient un sel rouge de sang, le ferrate de potassium FeO^4K^2 ; l'acide correspondant FeO^4H^2 n'est pas stable et n'a pu être isolé.

425. Sulfures ferriques. — Aux oxydes ferriques correspondent : le *sulfure ferrique* Fe^2S^3 , qui se forme par l'action de la chaleur rouge sombre sur la pyrite FeS^2 , et la *pyrite magnétique* Fe^3S^4 , qui se trouve dans la nature en prismes hexagonaux, jouissant de la propriété d'attirer le fer, comme l'oxyde correspondant.

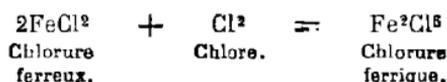
426. Chlorure ferrique (perchlorure de fer) $(\text{Fe}^3)^{\text{VI}}\text{Cl}^6$. — Un courant de chlore en excès, dirigé sur du fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, terminé par une allonge, où se sublime le chlorure ferrique, le fournit à l'état anhydre, en tables hexagonales, déliquescentes, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et volatiles. Sa densité de vapeur a permis de prendre son poids moléculaire, et l'analyse a montré que cette molécule renferme 2 atomes de fer et 6 atomes de chlore.

La solution aqueuse du chlorure ferrique est jaune; par concentration, elle dépose du chlorure hydraté en lames rhomboédriques d'un beau jaune, renfermant 4 ou 6 molécules d'eau.

La solution, marquant 30° à l'aréomètre de Baumé et renfermant 26 pour 100 de sel anhydre, est la solution officinale, employée comme hémostatique et appe-

lée *perchlorure de fer liquide*. Le Codex donne le procédé suivant pour la préparer :

On traite de la tournure de fer par l'acide chlorhydrique, de manière que la dissolution soit complète, ce qui fournit du chlorure ferreux. On concentre cette solution jusqu'à ce qu'elle ait atteint une densité de 1,40, et on la traite ensuite par un courant de chlore pour convertir le chlorure ferreux en chlorure ferrique :



Quand un échantillon de la liqueur ne précipite plus en bleu par le ferricyanure de potassium, ce qui indique la transformation totale du chlorure ferreux en chlorure ferrique, on chauffe à 50° en faisant traverser le liquide par un courant d'air qui expulse l'excès de chlore, et l'on amène la solution à une densité de 2,26 (30° Baumé), soit par évaporation si elle est trop étendue, soit par addition d'eau distillée si elle est trop concentrée.

On emploie généralement en médecine des solutions plus faibles, marquant 25, 20, 15 ou 10 degrés Baumé. Pour amener la solution officinale à ces divers degrés, il faut y ajouter de l'eau distillée dans les proportions suivantes :

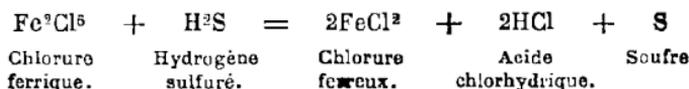
Solution officinale.	Eau distillée.		Densité.	Degrés Baumé.
20 plus	5	} donnent des solutions de	1,22	25°
20	10		1,16	20
20	20		1,11	15
20	40		1,07	10

La teinture éthérée de chlorure ferrique a joui, au siècle dernier, d'un grand renom sous les appellations

merveilleuses de teinture d'or, gouttes d'or du général Lamothe, teinture de Bestucheff.

427. Pyrophosphate ferrique $3(\text{Ph}^2\text{O}^7)_2(\text{Fe}^3)^{vi}$. — L'addition du pyrophosphate de sodium à du chlorure ferrique donne un précipité de pyrophosphate ferrique, qui se redissout dans un excès de pyrophosphate de sodium. C'est ce sel double, soluble dans l'eau, qui est usité en médecine. On le prépare en ajoutant, à une solution de 15 grammes de pyrophosphate de sodium dans 135 grammes d'eau, 10^{gr} 5 de la solution officielle de chlorure ferrique étendue de 140 grammes d'eau.

428. CARACTÈRES DES SELS FERRIQUES. — Les sels ferriques sont jaunes ou d'un rouge jaunâtre en solution. Traités par l'hydrogène sulfuré, ils ne sont pas précipités, mais ramenés à l'état de sels ferreux, en même temps qu'il se fait un dépôt laiteux de soufre :



Le sulfhydrate d'ammoniaque y donne un précipité noir de sulfure ferreux.

La potasse, l'ammoniaque, les carbonates alcalins en séparent un précipité volumineux, rouge brun, d'hydrate ferrique.

Le ferrocyanure de potassium les transforme en bleu de Prusse insoluble.

Le sulfocyanure de potassium les colore en rouge de sang sans précipité.

Avec le tannin et la noix de galle, ils fournissent un précipité noir, qui est l'encre ordinaire.

On distingue les sels ferreux des sels ferriques aux caractères suivants :

	Sels ferreux.	Sels ferriques.
Avec le ferrocyanure de potassium.	Précipité blanc bleuâtre.	Précipité de bleu de Prusse.
Avec le ferricyanure de potassium.	Précipité de bleu de Turnbull.	Pas de précipité; coloration brun foncé.
Avec le sulfocyanure de potassium.	Pas de coloration.	Coloration rouge de sang.
Avec le tannin et la noix de galle.	Pas de précipité.	Précipité noir.

CHAPITRE XX

MANGANÈSE. — CHROME. — NICKEL. — COBALT. ALUMINIUM.

Manganèse. — Oxydes de manganèse. — Acide manganique. — Acide permanganique et permanganates. — Chlorure manganéux. — Caractères des sels manganéux.
Chrome. — Oxyde chromique. — Acide chromique et chromates. — Nickel et Cobalt. — Relations des métaux de la famille du fer.
Aluminium. — Relations de l'aluminium avec le fer, le chrome et le manganèse. — Oxyde d'aluminium (alumine). — Chlorure, sulfate d'aluminium. — Alun. — Des aluns. — Argiles. — Verres et poteries.

MANGANÈSE

429. Le manganèse, découvert par Scheele, isolé par Gahn, s'obtient par la réduction de l'un de ses oxydes au moyen du charbon à une température très-élevée. Il est cassant, très-dur, raye l'acier le mieux trempé, est presque inattaquable par la lime, et n'est pas attirable à l'aimant. Il est presque aussi difficilement fusible que le platine. Il s'oxyde à l'air et dans l'eau bouillante. Son poids atomique est de 55, et son symbole est Mn. Le manganèse est sans usage.

Le manganèse est voisin du fer par la nature de ses composés. Comme le fer, il donne deux sortes de sels : les uns, *sels au minimum*, *sels manganéux*, compa-

rables aux sels ferreux, renferment l'atome du manganèse Mn diatomique, comme dans le chlorure manganéux MnCl^2 , l'azotate manganéux $(\text{AzO}^3)^2\text{Mn}$. Les autres, sels *au maximum*, sels *manganiques*, renferment un groupement de 2 atomes de manganèse fonctionnant comme hexatomique $(\text{Mn}^2)^{\text{VI}}$; ils sont comparables aux sels ferriques. L'hydrate manganéux s'oxyde à l'air comme l'hydrate ferreux et se transforme en hydrate manganique; mais, pour les sels, l'analogie n'est pas complète. En effet, nous avons vu que tous les sels ferreux sont peu stables en présence de l'air et se convertissent promptement en sels ferriques; inversement, dans la série du manganèse, les sels manganéux sont les plus stables, les sels manganiques perdant facilement de l'oxygène pour passer à l'état de sels manganéux.

Les sels manganéux et manganiques ont peu d'intérêt : nous n'aurons à étudier que le chlorure manganéux et la série des oxydes de manganèse.

430. Oxydes de manganèse. — Ils comprennent :

L'oxyde manganéux.....	MnO
L'oxyde manganique.....	Mn^2O^3
L'oxyde manganoso-manganique.....	Mn^3O^4

correspondant aux oxydes ferreux, ferrique et ferroso-ferrique, et en outre deux oxydes qui n'existent pas dans la série du fer :

Le bioxyde de manganèse.....	MnO^4
L'anhydride permanganique....	Mn^2O^7

431. L'oxyde manganéux MnO s'obtient par la décomposition de l'oxalate manganéux, au moyen de la chaleur. C'est une poudre verte. L'hydrate manganéux MnO^2H^2 est un précipité blanc se transformant

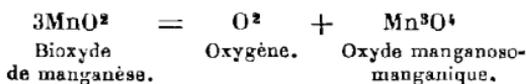
immédiatement à l'air en hydrate manganique; on l'obtient en précipitant le chlorure manganoux par la potasse.

L'oxyde manganique Mn^2O^3 se trouve dans la nature, à l'état anhydre, constituant la *braunite*, en petits cristaux ou masses cristallines d'un gris noir. L'*acerdèse*, d'un gris foncé, presque noir, en prismes cannelés, est un *hydrate manganique* Mn^2O^3, H^2O .

L'oxyde manganoso-manganique ou oxyde rouge de manganèse Mn^3O^4 est amorphe et rouge brun: c'est le minéral appelé *haussmannite*. Cet oxyde se forme par la calcination au rouge, en présence de l'air, de tous les autres oxydes de manganèse.

432. BIOXYDE DE MANGANÈSE MnO^2 . — Le bioxyde de manganèse ou *pyrolusite* est le plus important des oxydes de manganèse; il est en prismes rhomboïdaux d'un gris d'acier, ou le plus souvent en masses cristallines mélangées de silice, de calcaire et d'oxyde ferrique. Il en existe des gisements en Espagne, dans le duché de Nassau, etc.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il donne du chlore et du chlorure manganoux; c'est sur cette réaction qu'est fondée l'obtention du chlore (§ 58). Soumis à l'action d'une chaleur rouge, il dégage de l'oxygène et laisse de l'oxyde manganoso-manganique :



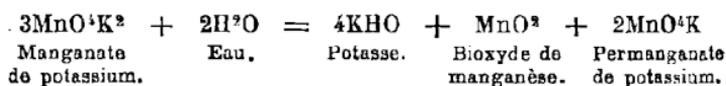
Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il donne de l'oxygène et du sulfate manganoux :



Aussi le mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse est-il très-souvent employé comme oxydant.

On consomme de grandes quantités de bioxyde de manganèse pour la fabrication du chlore et des chlorures décolorants. Il entre aussi dans la composition du verre; une partie de son oxygène brûle les matières organiques qui peuvent se trouver mélangées au verre, tandis qu'il passe à l'état d'oxyde manganoux fournissant un silicate incolore. Un excès de bioxyde de manganèse colore les verres en violet; aussi l'emploie-t-on dans la fabrication des verres colorés, des émaux et des pierres précieuses artificielles.

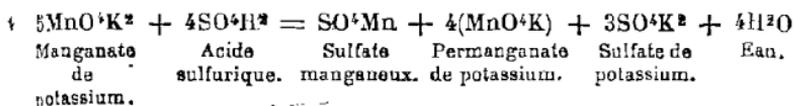
433. ACIDE MANGANIQUE. — L'acide manganique, comme l'acide ferrique, n'a pas été isolé, mais on connaît le manganate de potassium MnO^4K^2 , correspondant au ferrate FeO^4K^2 . Pour l'obtenir, on chauffe une partie de bioxyde de manganèse avec deux parties de potasse dans un creuset d'argent, on reprend la masse refroidie par l'eau, et l'on évapore, dans le vide, la solution d'un vert foncé, qui dépose des aiguilles prismatiques vertes de manganate de potassium. En solution, ce sel est très-instable et se décompose facilement en potasse, oxyde de manganèse et permanganate :



Les matières organiques le détruisent immédiatement; aussi sa solution ne peut-elle être filtrée sur du papier.

Il se colore en rouge par les acides les plus faibles, même par l'acide carbonique, et se dédouble en

donnant un sel manganoux et du permanganate de potassium :



Par l'addition d'un alcali, le permanganate repassant à l'état de manganate, la solution rouge redevient verte.

Ces changements de teintes, autrefois inexplicables, avaient fait donner au manganate le nom de *caméléon minéral*.

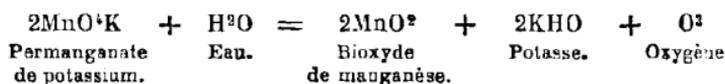
Malgré l'instabilité de la plupart des manganates, on est parvenu à préparer un sel stable, le manganate de baryum, d'une belle couleur verte et qui est employé dans l'impression des tissus.

434. ACIDE PERMANGANIQUE. — Le permanganate de potassium étant MnO^{K} , l'acide permanganique serait MnO^{H} , mais on ne peut isoler que son anhydride Mn^{O}_7 , liquide d'un beau rouge foncé, instable et qui n'a pas d'utilité.

Pour préparer le permanganate de potassium, on mêle 4 parties de bioxyde de manganèse avec 3 parties $1/2$ de chlorate de potassium, on arrose le mélange avec 5 parties de potasse en dissolution concentrée, on dessèche la pâte, puis on la chauffe au rouge sombre dans un creuset de terre. La masse refroidie, reprise par l'eau, filtrée sur de l'amianté et concentrée, donne, par le refroidissement, des cristaux volumineux, d'un rouge violet, de permanganate de potassium.

Ce sel se dissout dans 15 à 16 parties d'eau froide; la solution est d'un pourpre magnifique. Elle abandonne facilement de l'oxygène à un très-grand nombre

de corps en se décolorant et mettant en liberté du bioxyde de manganèse :



Le permanganate est immédiatement détruit par les matières organiques qu'il oxyde : il ne peut être filtré sur du papier. Il suffit d'arroser une feuille de papier avec une solution de permanganate de potassium pour la voir se recouvrir d'une tache brune de bioxyde de manganèse.

Cette action oxydante fait employer le permanganate pour déceler, dans les eaux potables, la présence des matières organiques qui décolorent la solution violette de permanganate. On s'en sert pour purifier les eaux saumâtres et pour désinfecter les vases dont font usage les malades. Depuis quelque temps, il est employé pour le pansement des plaies fétides.

On peut le remplacer par le permanganate de sodium, qui se prépare plus économiquement, suivant un procédé dû à M. Tessié du Motay et qui consiste à diriger un courant d'air sur un mélange d'oxyde manganique et de soude chauffé à 400°.

Le permanganate de sodium sert à blanchir les tissus de chanvre et de lin.

Chauffé à 120° dans un courant de vapeur d'eau, il se décompose en dégageant de l'oxygène et laissant un mélange de soude et d'oxyde manganique propre à être de nouveau converti en permanganate de sodium. Ces réactions intéressantes permettent de réaliser la production économique de l'oxygène (Tessié du Motay).

435. Chlorure manganoux $\text{MnCl}^2 + \text{H}^2\text{O}$. — Le chlorure manganoux est le résidu de la préparation du chlore. Débarrassé des métaux étrangers par plusieurs

crystallisations, il est en prismes rectangulaires, rosés, renfermant une molécule d'eau. Sa solution, traitée par le carbonate de sodium, donne un précipité blanc rose, insoluble, de carbonate manganéux, avec lequel on peut préparer les autres sels de manganèse.

Le chlorure de manganèse sert dans la teinture pour fixer sur les tissus de l'oxyde manganique. On imprime sur l'étoffe du chlorure de manganèse, puis on passe dans un bain alcalin ; le chlorure de manganèse, qui a pénétré dans la fibre, est décomposé et forme de l'hydrate manganéux insoluble, intimement uni à la fibre, et qui, dans un bain oxydant de chlorure de chaux, passe à l'état d'oxyde brun de manganèse. Le chlorure de manganèse sert également à purifier le gaz d'éclairage, dont il fixe le carbonate et le sulfure d'ammonium.

Le sulfate manganéux cristallise avec 7 molécules d'eau $SO^4Mn + 7H^2O$, comme le sulfate ferreux, avec lequel il est isomorphe.

436. CARACTÈRES DES SELS MANGANEUX. — Ils sont incolores ou rosés, fournissant des solutions légèrement rosées.

Le sulfhydrate d'ammoniaque y donne un précipité de sulfure couleur de chair. Calcinés dans un creuset avec un mélange de salpêtre et de carbonate de potasse, ils se convertissent en une masse verte de manganate de potassium. Chauffés avec du bioxyde de plomb et de l'acide azotique, leur solution se colore en cramoisi, par suite de la formation d'acide permanganique.

CHROME

437. Ce métal, dont le poids atomique est 52,2 et le symbole Cr, a été découvert en 1797 par Vauquelin.

Il a été isolé sous forme de grains métalliques, d'un gris blanc, cassants, très-durs. Il n'a aucun usage.

Comme le fer et le manganèse, il donne deux séries de combinaisons, les unes au *minimum*, renfermant l'atome Cr diatomique, les autres au *maximum*, dans lesquelles fonctionne un groupement hexatomique (Cr^2)^{vi}. Les combinaisons au minimum sont peu stables, et on ne connaît que l'hydrate chromeux CrO^2H^2 , l'acétate, et le chlorure CrCl^2 ; elles se transforment facilement en combinaisons au maximum. Les sels chromeux et chromiques n'ont pas d'intérêt pratique.

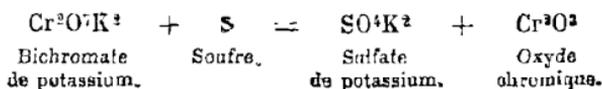
La série des oxydes du chrome comprend :

L'oxyde chromique ou sesquioxyde de chrome.	Cr^2O^3
L'oxyde chromoso-chromique	Cr^3O^4
L'anhydride chromique.....	CrO^3
L'anhydride perchromique.....	Cr^2O^7

L'oxyde chromeux CrO n'a pas été isolé, mais on connaît l'hydrate CrO^2H^2 , peu stable.

De toutes ces combinaisons, nous n'avons à étudier que l'oxyde chromique Cr^2O^3 , son hydrate $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$, et le composé CrO^3 , anhydride d'un acide chromique auquel correspondent les chromates, sels d'une grande importance.

438. **Oxyde chromique** (*sesquioxyde de chrome*) Cr^2O^3 . — C'est une poudre verte qui se produit par la calcination d'un mélange de bichromate de potassium et de fleur de soufre; il se forme de l'oxyde chromique, et du sulfate de potassium, qui est enlevé par des lavages à l'eau :



Il est amorphe, presque insoluble dans les acides après une forte calcination, irréductible par l'hydrogène, réductible par le charbon à une température très-élevée. Il est employé dans la peinture sur porcelaine.

439. **HYDRATE CHROMIQUE.** — L'hydrate chromique $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ constitue la belle couleur appelée *vert émeraude*, *vert Guignet* et qui, fabriquée depuis 1859, remplace les verts arsenicaux dans l'impression des tissus et des papiers peints et la coloration des fleurs artificielles.

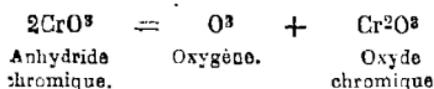
Il est d'une magnifique teinte, inaltérable à l'air, ne changeant pas de couleur à la lumière artificielle et d'une innocuité complète.

On le prépare en chauffant à 500° environ, dans un four à réverbère, un mélange de 3 parties d'acide borique et de 1 partie de bichromate de potassium. Il se produit ainsi un borate double de chrome et de potassium, qui, traité par l'eau, se décompose en borate acide de potassium soluble dans l'eau et en hydrate chromique.

440. **Acide chromique.** — Les chromates neutres répondent à la formule CrO^4M^2 et sont les analogues des ferrates et des manganates. On ne connaît pas l'acide chromique normal CrO^4H^2 , mais on a isolé son anhydride CrO^3 , ordinairement appelé acide chromique.

Il est en aiguilles d'un beau rouge cramoisi, qu'on obtient en ajoutant peu à peu de l'acide sulfurique concentré (20 parties) à une solution froide de 1 partie de bichromate de potassium dans 10 parties d'eau. On décante l'eau mère qui surnage les cristaux, et on les fait égoutter sur une plaque de porcelaine. Il est déliquescent, donnant une solution d'un rouge foncé et

d'une saveur styptique. Chauffé à une température élevée, il se décompose en oxygène et en oxyde chromique :



C'est un oxydant énergique, employé souvent dans les laboratoires : de l'alcool ou de l'éther versés sur de l'acide chromique s'enflamment immédiatement.

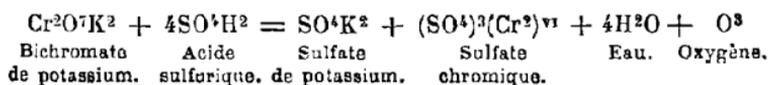
Il sert comme caustique en solution dans son poids d'eau distillée pour détruire les cors aux pieds et cauteriser les végétations.

441. Chromates. — Les chromates de potassium fournissent les autres chromates par double décomposition. On obtient les premiers au moyen d'un minéral naturel de chrome, le fer chromé, que l'on fond avec le double de son poids d'un mélange à parties égales de salpêtre et de carbonate de potassium. On reprend la masse par l'eau, qui dissout du chromate neutre de potassium avec du silicate provenant de la silice contenue dans le minéral ; on sursature la liqueur par l'acide azotique, qui précipite la silice et convertit le chromate neutre en bichromate. Celui-ci cristallise par évaporation de la liqueur. Pour le transformer en chromate neutre, avant d'évaporer la solution, on l'additionne de carbonate de potassium.

Le *chromate neutre de potassium* CrO^4K^2 est jaune, isomorphe avec le sulfate de potassium, soluble dans deux fois son poids d'eau à 15°, et possède un pouvoir colorant si intense qu'il communique une teinte jaune à 40,000 fois son poids d'eau. Il sert à préparer le *chromate de plomb* CrO^4Pb , jaune, insoluble, employé dans la peinture sous le nom de *jaune de*

chrome. En teinture, on fixe le chromate de plomb sur les tissus en les passant successivement dans un bain d'acétate de plomb et de chromate de potassium.

Le *bichromate de potassium* $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ est en cristaux prismatiques d'une belle couleur orangée, solubles dans 9 à 10 parties d'eau froide, et très-solubles dans l'eau bouillante. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il donne du sulfate chromique, du sulfate potassique (qui se combinent pour donner l'alun de chrome, § 451) et de l'oxygène :



Ce mélange d'acide sulfurique et de bichromate est usité comme oxydant.

En présence d'acide chlorhydrique, le bichromate met en liberté de l'acide chromique qui oxyde et détruit les matières colorantes; cette propriété le fait employer comme rongeur dans l'impression des indiennes.

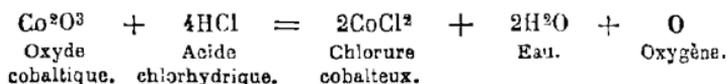
442. CARACTÈRES DES CHROMATES. — Ils sont jaunes ou rouges; les chromates alcalins seulement sont solubles dans l'eau. Avec diverses solutions métalliques, ils donnent des précipités insolubles et colorés, jaunes avec les sels de plomb, d'un rouge clair avec les sels mercuriques, d'un rouge foncé avec les sels d'argent.

Les agents réducteurs, comme l'acide sulphydrique, réduisent les chromates à l'état de sels chromiques verts.

COBALT, NICKEL

443. Ces deux métaux se rapprochent du fer, du manganèse et du chrome, parce qu'ils fournissent des

oxydes nickелеux NiO, nickelique Ni²O³, cobalteux CoO et cobaltique Co²O³, les uns analogues aux oxydes ferreux, manganoux FeO, MnO, etc., les autres aux oxydes ferrique Fe³O³, manganique Mn²O³. Les sels correspondant aux oxydes nickелеux et cobalteux ressemblent aux sels ferreux ; mais ces métaux se distinguent des précédents, parce qu'ils ne donnent pas de sels au maximum correspondant aux oxydes Ni²O³ et Co²O³. Quand on traite ceux-ci par un acide, ils dégagent de l'oxygène et fournissent seulement des sels au minimum :



Les sels de cobalt et de nickel sont donc ceux dans lesquels l'atome du métal est diatomique : NiCl², chlorure de nickel ; SO⁴Co, sulfate de cobalt, etc. On a préparé cependant un chlorure cobaltique (Co²)^{vi}Cl⁶ très-peu stable.

Ces deux métaux se préparent, comme le fer, par la réduction de leurs oxydes au moyen de l'hydrogène. Comme lui, ils peuvent se forger à chaud et s'étirer en fils.

Dans la nature, on trouve le cobalt à l'état d'arséniure (smaltine), d'arséniosulfure (cobaltine), en Saxe, en Bohême et en Suède.

Le nickel s'extrait surtout de son arséniure, le kupfernickel ou nickeline, qui renferme aussi du cobalt.

Le cobalt, dont le poids atomique est 59 et le symbole Co, fournit des dérivés qui sont usités comme matières colorantes. Les silicates de cobalt sont d'un beau bleu ; on les emploie dans la fabrication des verres, des porcelaines, des émaux. La calcination d'un mélange

de phosphate de cobalt et d'alumine en gelée donne une substance colorante bleue, *bleu Thénard*. Le minerai de cobalt grillé, fondu avec du sable blanc et du carbonate de potassium, fournit un silicate double, le *smalt*, qui sert à l'azurage des papiers.

Le *chlorure de cobalt* $\text{CoCl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ se prépare par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde. Lorsqu'on trace des caractères sur un papier avec la solution de ce chlorure, les caractères sont invisibles, mais ils apparaissent en bleu quand on chauffe le papier et disparaissent de nouveau par le refroidissement. La solution de chlorure de cobalt est employée comme *encre de sympathie*.

Le *nickel*, poids atomique 59, symbole Ni, forme avec le cuivre des alliages peu altérables à l'air et d'une belle couleur blanche se rapprochant de l'argent : tels sont le *maillechort* et l'alliage monétaire de la Belgique et de la Suisse. Les objets de cuivre et de fer recouverts de nickel présentent une grande inaltérabilité. On opère le nickelage par les procédés galvanoplastiques, en formant le bain avec une solution de sulfate double de nickel et d'ammonium parfaitement neutre.

444. RELATIONS DES MÉTAUX DE LA FAMILLE DU FER.

— En parlant de chacun de ces métaux, nous avons fait ressortir leurs relations. Ils ont pour caractères communs les analogies de leurs sels au minimum, qui se rapprochent de ceux du zinc et du magnésium, et l'existence d'oxydes de la formule générale M^2O^3 ; mais ils se séparent en deux groupes. L'un, comprenant le fer, le chrome, le manganèse, renferme les métaux qui fournissent des sels au maximum et des dérivés oxygénés faisant fonction d'acides. Dans le groupe du nickel et du cobalt, ces deux propriétés manquent.

Le tableau suivant résume ces analogies et ces différences :

FeO Oxyde ferreux.	MnO Oxyde manganeux.	manque	CoO Oxyde cobalteux.	NiO Oxyde nickeloux.
FeO ² H ² Hydrate ferreux.	MnO ² H ² Hydrate manganeux.	CrO ² H ² Hydrate chromeux.	CoO ² H ² Hydrate cobalteux.	NiO ² H ² Hydrate nickeloux.
Fe ² O ³ Oxyde ferrique.	Mn ² O ³ Oxyde manganique.	Cr ² O ³ Oxyde chromique.	Co ² O ³ Oxyde cobaltique.	Ni ² O ³ Oxyde nickelique.
FeO ³ Anhydride ferrique (d'après les ferrates).	MnO ³ Anhydride manganique (dans les manganates).	CrO ³ Anhydride chromique.	manque	manque
manque	Mn ² O ⁷ Anhydride permanganique.	Cr ² O ⁷ Anhydride perchromique.	id.	id.
id.	MnO ² Bioxyde de manganèse.	manque	id.	id.
Fe ³ O ⁴ Oxyde ferroso- ferrique.	Mn ³ O ⁴ Oxyde manganoso- manganique.	Cr ³ O ⁴ Oxyde chromoso- chromique.	Co ³ O ⁴ [*] Oxyde cobalto- cobaltique.	id.
FeCl ² Chlorure ferreux.	MnCl ² Chlorure manganeux.	CrCl ² Chlorure chromeux.	CoCl ² Chlorure cobalteux.	NiCl ² Chlorure nickeloux.
(Fe ²) _v Cl ⁶ Chlorure ferrique.	(Mn ²) _v Cl ⁶ Chlorure manganique.	(Cr ²) _v Cl ⁶ Chlorure chromique.	(Co ²) _v Cl ⁶ Chlorure cobaltique (instable).	manque
(Fe ²) _v (SO ⁴) ³ Sulfate ferrique.	(Mn ²) _v (SO ⁴) ³ Sulfate manganique.	(Cr ²) _v (SO ⁴) ³ Sulfate chromique.	manque	id.

ALUMINIUM

445. D'après sa chaleur spécifique, l'aluminium a pour poids atomique 27,5, son atome est représenté par le symbole Al. Comme le fer, le chrome et le manganèse, l'aluminium fournit un oxyde Al^2O^3 et des sels renfermant le groupement hexatomique $(Al^2)^{VI}$. Ces sels sont isomorphes avec les sels ferriques, manganiques, chromiques, et sont représentés par les mêmes formules générales :



Le chlorure d'aluminium, d'après sa densité de vapeur, est $(Al^2)^{VI}Cl^6$, de même que le chlorure ferrique est $(Fe^2)^{VI}Cl^6$. Les relations de l'aluminium avec les métaux du groupe du fer sont donc évidentes; mais ce qui le distingue de ces métaux et le fait placer dans un groupe à part, c'est que l'aluminium ne donne pas de sels analogues aux sels ferreux; il n'existe pas une seule combinaison dans laquelle fonctionne l'atome Al comme diatomique.

Les formules des composés de l'aluminium sont donc établies d'après la chaleur spécifique du métal, et les ressemblances de propriétés de ces sels avec les sels ferriques.

On ne saurait éloigner l'aluminium du fer, quoique jusqu'à présent on ne connaisse pas de combinaison où il soit diatomique. Ceci prouve qu'une classification des métaux fondée seulement sur leur atomicité ne saurait être adoptée absolument, car on devrait étudier à part les groupements hexatomiques Fe^2 *ferricum*, Mn^2 *manganicum*, Cr^2 *chromicum*, Al^2 *aluminium*.

et ainsi scinder en deux parties l'histoire du fer, du manganèse et du chrome.

446. *Extraction et propriétés.* — L'aluminium à l'état d'oxyde ou de silicate est très-répandu dans la nature; les argiles sont des silicates d'aluminium plus ou moins purs. Néanmoins, le métal n'a été isolé qu'en 1827, par Wœhler : en effet, l'oxyde d'aluminium ou alumine n'est pas réductible par le charbon, ce qui l'éloigne des métaux du groupe du fer et le rapproche du magnésium.

Wœhler n'obtint l'aluminium qu'à l'état de petits globules mélangés de métaux étrangers. M. H. Deville, le premier, prépara l'aluminium pur et reconnut que ses propriétés en font un métal usuel.

L'aluminium se produit par la réduction au moyen du sodium, du chlorure double d'aluminium et de sodium; cette réduction se fait au rouge, en présence d'un excès de chlorure de sodium et de fluorure double d'aluminium et de sodium ou *cryolithe*, qui servent de fondants.

Il est d'un blanc bleuâtre, très-léger. Sa densité, égale à 2,5, n'est pas supérieure à celle de la porcelaine. Il est très-malléable, ductile, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il fond à une température intermédiaire entre celles de la fusion du zinc et de l'argent. Il est inaltérable à l'air aux plus hautes températures; il n'est pas attaqué par l'eau et l'hydrogène sulfuré, et ne l'est que faiblement par l'acide azotique et l'acide sulfurique. Il est dissous facilement par l'acide chlorhydrique.

Les solutions alcalines de potasse ou de soude le dissolvent à l'ébullition en le transformant en oxyde, soluble dans les alcalis.

Grâce aux travaux de M. Deville, l'aluminium est

devenu un métal usuel dont on fait des bijoux, des objets d'ornement, des montures de lunettes, des longues-vues, des instruments de chirurgie. Bien qu'il soit quatre fois moins dense que l'argent, il offre la même résistance sous le même volume, et par conséquent avec un poids quatre fois moindre.

Allié au cuivre (90 à 95 0/0 de cuivre, 10 à 5 0/0 d'aluminium), il donne le bronze d'aluminium, de l'aspect de l'or, malléable, très dur, et se prêtant à la fabrication des objets d'orfèvrerie, des canons de pistolet, des coussinets de machines, des casques, des cuirasses. Le bronze d'aluminium a été obtenu par M. Debray.

447. Oxyde d'aluminium (alumine) Al^2O^3 . — L'alumine, anhydre ou hydratée, forme différents minéraux. Anhydre, incolore et cristallisée, c'est le *corindon*. Colorée par des oxydes étrangers, elle constitue la *rubis oriental*, rouge de feu, le *saphir* qui est bleu, et l'*améthyste orientale* qui est violette.

L'*émeri* est une variété de corindon amorphe, opaque et mélangé d'oxyde de fer. Sa dureté le fait employer pour user et polir le fer, les cristaux, le verre, les glaces, l'acier; le papier dit *de verre* est un papier recouvert de colle forte et saupoudré d'émeri.

Il existe divers hydrates d'alumine; l'un d'eux, la *bauxite* $Al^2O^3, 2H^2O$, se trouve en abondance dans le département du Var; il présente l'aspect d'une argile plus ou moins mélangée d'oxyde de fer. La bauxite sert à préparer le chlorure double d'aluminium et de sodium (§ 448). Par l'addition de l'ammoniaque à une solution de sulfate d'aluminium, on obtient un autre hydrate d'alumine $Al^2O^3, 3H^2O$.

On prépare l'alumine anhydre et amorphe en calcinant le sulfate double d'ammonium et d'aluminium ou alun ammoniacal. Le sulfate d'ammonium se volatilise

et le sulfate d'aluminium se décompose en laissant un résidu d'alumine pure.

Ebelmen a reproduit le corindon en chauffant à la température d'un four à porcelaine de l'alumine amorphe et de l'acide borique. Celui-ci commence par dissoudre l'alumine, puis il se volatilise en laissant de l'alumine cristallisée. Si l'on ajoute un peu d'oxyde de chrome, on obtient le rubis.

L'alumine anhydre et pure Al_2O_3 est une poudre blanche, légère, sans odeur ni saveur, happant à la langue, ne fondant qu'au chalumeau au gaz oxyhydrique. Elle est indécomposable par la chaleur, irréductible par le charbon et l'hydrogène. C'est une base faible, donnant avec les acides les sels d'aluminium correspondants, mais elle se dissout également dans les bases pour former des aluminates, en se comportant comme un acide très-faible. *L'aluminate de potassium* renferme $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Quand elle a été soumise à une forte calcination, l'alumine est attaquée très-difficilement par les acides et par les alcalis.

Modérément calcinée, elle condense l'humidité à un haut degré, et, quand on la laisse refroidir dans un air humide, elle peut absorber jusqu'à 15 pour 100 de son poids d'eau qu'elle ne perd ensuite qu'au rouge. Cette propriété de retenir l'eau dans ses pores appartient également aux silicates d'alumine (argiles); elle explique l'influence salutaire que les portions argileuses du sol exercent sur les terres arables, en leur permettant de résister à la sécheresse et de conserver l'humidité nécessaire à la végétation.

L'alumine hydratée a une grande affinité pour les matières colorantes; elle s'y combine en donnant des précipités insolubles dans l'eau, appelés *laques*. Si

l'on chauffe de l'alumine en gelée avec une solution de cochenille, elle enlève à la solution toute la matière colorante. Cette propriété de l'alumine est utilisée par les peintres, les teinturiers, les imprimeurs sur étoffes.

448. Chlorure d'aluminium. — L'acide chlorhydrique dissout l'alumine gélatineuse; la solution renferme du chlorure d'aluminium, qu'on ne peut isoler par évaporation de la liqueur; pendant la concentration, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se sépare de l'alumine hydratée. Par ce caractère, le chlorure d'aluminium se rapproche du chlorure de magnésium. On obtient le chlorure d'aluminium anhydre Al^3Cl^6 en mélangeant de l'alumine avec du noir de fumée et de l'huile de manière à obtenir une pâte molle que l'on calcine, puis que l'on chauffe au rouge dans un courant de chlore. Le chlorure d'aluminium se condense en une matière blanche, cristalline, fusible et volatile.

On prépare le *chlorure double de sodium et d'aluminium* $Al^3Cl^6, 2NaCl$ en traitant de même, par le chlore au rouge, une pâte formée d'alumine, de noir de fumée et de chlorure de sodium. Ce chlorure double se sublime en masses compactes et se condense dans des récipients en terre; il sert à l'extraction de l'aluminium.

449. Sulfate d'aluminium $(SO^4)^3(Al)^2 \text{vi} + 18H^2O$. — Il se prépare facilement par l'action de l'acide sulfurique sur le kaolin (silicate d'alumine) ou sur la bauxite, alumine hydratée naturelle. Il cristallise difficilement en lamelles minces, flexibles, solubles dans deux parties d'eau froide, d'une saveur acide astringente. Calciné, il se décompose en laissant un résidu d'alumine anhydre.

Il sert en teinture comme mordant et est employé pour le collage des papiers peints.

450. **Alun.** — L'alun est un sulfate double d'aluminium et de potassium, qui cristallise avec 24 molécules d'eau :



On appelle aussi *aluns*, d'une façon générique, des sels présentant la même constitution et dont nous parlerons plus loin (§ 451).

L'alun ordinaire, ou alun de potassium, était autrefois fabriqué dans le Levant au moyen d'un minéral, l'*alunite*, renfermant 57 pour 100 d'alun combiné à un excès d'alumine hydratée, ce qui le rend insoluble. Cette fabrication avait lieu aux environs de Rocca, aujourd'hui Édesse; de là le nom d'*alun de roche*. Au xv^e siècle, un Génois, Jean de Castro, ayant découvert des gisements d'alunite aux environs de Toffa, près de Rome, y créa la fabrication de l'alun, qui fut alors appelé *alun de Rome*. Pour transformer l'alunite en alun, il suffit de la calciner modérément, de reprendre par l'eau et de faire cristalliser.

On prépare aussi l'alun en mélangeant des solutions de sulfate d'aluminium et de sulfate de potassium et concentrant la liqueur.

L'alun pur cristallise en octaèdres volumineux; lorsqu'il renferme un peu de sulfate d'aluminium basique, il est cristallisé en cubes; tel est l'alun de Rome, qu'on préfère dans le commerce, parce qu'il est exempt de sulfate de fer. On transforme l'alun ordinaire en alun de Rome, par l'addition à la solution de deux ou trois centièmes de carbonate de sodium, qui précipite tout le fer et amène la formation d'un peu de sous-sulfate d'aluminium.

Les cristaux d'alun s'effleurissent à l'air, mais seule-

ment à leur surface. Leur saveur est fortement astringente.

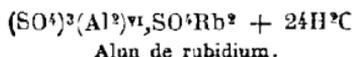
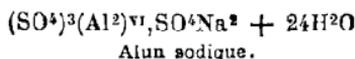
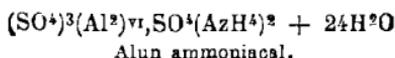
100 parties d'eau dissolvent 3,29 d'alun à 6° et 347 à 100°. La solution rougit le papier de tournesol.

L'alun fond à 92°; plus fortement chauffé, il perd ses 24 molécules d'eau. Pendant qu'on le chauffe, il se boursoufle et finit par se prendre en une masse blanche spongieuse, anhydre. L'alun déshydraté est appelé *alun calciné*.

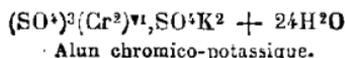
L'alun sert en teinture comme mordant. On l'emploie pour clarifier les eaux bourbeuses : le carbonate calcaire des eaux précipite une petite quantité de sulfate d'aluminium basique qui se sépare à l'état gélatineux en entraînant les parties solides en suspension dans l'eau.

Ingéré à l'intérieur, il est toxique à doses élevées. On ne le prescrit qu'à l'extérieur, comme astringent, pour combattre les inflammations de l'arrière-bouche, les aphtes, etc. ; c'est un excellent hémostatique auquel l'eau de *Pagliari*, vantée contre les hémorrhagies, doit ses propriétés.

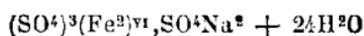
451. **Aluns.** — Le sulfate d'aluminium se combine également aux sulfates des métaux du groupe du potassium, sodium, ammonium, césium et rubidium, en donnant des combinaisons cristallisées en octaèdres comme l'alun et renfermant 24 molécules d'eau. Ces corps portent le nom générique d'aluns :



En outre, nous savons que les sels au maximum de fer, de chrome et de manganèse sont analogues aux sels d'aluminium. Aussi les sulfates ferrique, chromique, manganique peuvent remplacer le sulfate d'aluminium dans ses combinaisons avec les sulfates de potassium, de sodium, d'ammonium et de rubidium, pour donner des corps du même type que l'alun ordinaire, cristallisant comme lui en octaédres avec 24 molécules d'eau; tels sont :



Alun chromico-potassique.



Alun ferrico-sodique, etc.

Les aluns peuvent donc être tous représentés par la formule générale suivante, dans laquelle R est du fer, du chrome, du manganèse ou de l'aluminium, et M du potassium, du sodium, de l'ammonium ou du rubidium :



Tous les aluns que peuvent fournir les métaux précédents sont indiqués au moyen de cette formule.

452. CARACTÈRES DES SELS D'ALUMINIUM. — L'ammoniaque, les alcalis et les carbonates alcalins y donnent un précipité blanc; avec la potasse et la soude, le précipité se dissout dans un excès de réactif. L'hydrogène sulfuré ne produit aucune réaction; le sulfhydrate d'ammoniaque agit comme l'ammoniaque en précipitant de l'alumine gélatineuse.

Tous les composés d'aluminium chauffés avec de l'azotate de cobalt se colorent en bleu.

453. Argiles, poteries, verres. — Les feldspaths

sont des roches formées de silicates complexes d'aluminium, de potassium, de sodium, de calcium et de fer. Sous l'influence des agents atmosphériques, ces roches se désagrègent et se décomposent en silicates solubles que les eaux entraînent, et en silicates d'alumine plus ou moins mélangés de substances étrangères.

Ces silicates d'alumine sont les *argiles*, si répandues à la surface du sol. Ce qui caractérise les argiles, c'est qu'elles forment avec l'eau une pâte maniable, devenant dure et résistante par l'action du feu. C'est en façonnant ces pâtes d'argile, et les soumettant à la cuisson, qu'on fabrique les objets désignés sous le nom générique de *poteries*. La qualité des poteries dépend de la composition différente des argiles et de leur mode de cuisson.

Les argiles à poteries sont divisées en *argiles plastiques*, qui sont infusibles et dont la plus pure, le *kaolin*, sert à fabriquer la porcelaine, et en *argiles figulines*, fusibles, renfermant une plus forte proportion de silice, et souvent mélangées de silicate calcaire et d'oxyde de fer; elles servent à faire les poteries communes, les tuiles et les briques.

Les argiles éprouvent par la cuisson un retrait qui tend à déformer les vases façonnés. Dans la fabrication des poteries, on les mélange avec des substances dites *dégraissantes*, qui diminuent leur plasticité et rendent le retrait moins considérable; ce sont les os calcinés, le quartz, le feldspath, la craie, etc.

En outre, les vases de terre sont poreux. On les rend imperméables en les recouvrant d'un vernis, l'*émail* ou *couverte*. Dans les poteries très-grossières, le vernis est un silicate de plomb mélangé de litharge (§ 353); pour les faïences, l'émail s'obtient en trempant

les pièces dans de l'eau tenant en suspension de l'oxyde de plomb et de l'oxyde d'étain, et les soumettant à la cuisson après dessiccation : il se forme alors sur la pièce un stannate de plomb qui constitue la couverte imperméable. Pour la porcelaine, l'émail est fait avec du feldspath, silicate complexe, fusible à une température un peu inférieure à celle qui est nécessaire pour la cuisson de la porcelaine.

Outre les argiles à poteries, il s'en trouve de riches en oxyde de fer : ce sont les *ocres*, jaunes ou rouges suivant que l'oxyde de fer est hydraté ou anhydre.

L'émail de la porcelaine formé par le feldspath renferme, outre le silicate d'alumine, des silicates de potasse et de chaux ; il est translucide. Lorsque ces derniers silicates prédominent et que celui d'alumine n'y est qu'en petite quantité, la matière est plus facilement fusible, transparente après fusion, et constitue alors le *verre*. Le verre à bouteilles, en effet, est fabriqué avec du sable ferrugineux, de l'argile jaune et du carbonate de potassium impur, fourni par les cendres de bois ; ce sont les silicates de fer qui le colorent. Il renferme :

Silice.....	45,6
Potasse.....	6,1
Chaux.....	28,1
Alumine.....	14,0
Oxyde ferrique.....	6,2

Mais les verres plus purs s'éloignent encore plus de la composition de l'émail de la porcelaine ; ils ne renferment que très-peu d'alumine et sont essentiellement formés de silicates de potasse et de chaux ou de soude et de chaux. Le *crystal*, le *flint-glass* plus réfringent employé dans les instruments d'optique, sont des sili-

cates de potasse et de plomb. Le *crown-glass*, verre très pur, qui entre aussi dans la confection des instruments d'optique, est un silicate de potasse et de chaux. La composition des principaux verres est donnée dans le tableau suivant :

	Verre de Bohême.	Crown- glass.	Verre à glace.	Verre à vitres.	Cristal.	Flint- glass.
Silice.....	76	62,8	76,00	69,65	61	42,3
Potasse.....	15	22,1	»	»	6	11,7
Soude.....	»	»	17,50	13,22	»	»
Chaux.....	8	12,5	3,75	43,31	»	»
Alumine.....	1	2,0	2,75	1,02	»	1,0
Oxyde de plomb.	»	0,6	»	»	33	43,0

CHAPITRE XXI

OR. — PLATINE. — ÉTAIN. — ANALYSE MINÉRALE

Or. — Alliages d'or. — Pourpre de Cassius. — Dorure.

Platine. — Chlorures de platine.

Étain. — Oxydes, chlorures, sulfures.

Classification des métaux. — Principes de l'analyse minérale et recherche des poisons métalliques.

OR

454. Très-répendu dans la nature, l'or ne s'y trouve cependant qu'en petites quantités. On le rencontre à l'état natif dans les sables d'alluvions anciennes ou dans des roches quartzeuses. Quelquefois il est allié à de l'argent, du palladium, de l'iridium, du tellure; l'or brut de la Californie renferme 1 pour 100 d'iridium. Certaines rivières charrient de l'or : tels sont en France le Rhin, le Rhône, la Garonne; mais la proportion d'or est tellement minime dans ces rivières que l'extraction en est à peine rémunératrice. Ainsi, pour obtenir 1 kilogramme d'or des alluvions du Rhin, il faut laver 7 millions de kilogrammes de sable. Les dépôts sablonneux de l'Oural sont 2300 fois plus riches.

L'extraction de l'or des dépôts arénacés se fait par des lavages qui enlèvent les particules terreuses plus

légères; les paillettes d'or encore mélangées de sable sont amalgamées avec 6 fois environ leur poids de mercure : on recueille l'amalgame liquide, on l'exprime dans des peaux de chamois pour expulser l'excès de mercure, et l'on recueille un amalgame solide qui est soumis à la distillation. En Californie et en Australie, pour l'exploitation de roches quartzzeuses très-dures, on se sert de machines qui broient le minerai, le lavent et l'amalgament du même coup.

L'or renferme toujours un peu d'argent, dont on le purifie par *affinage*. On opère l'affinage en traitant l'or dans des vases en platine par l'acide sulfurique concentré et bouillant : il se produit du sulfate d'argent qui reste en dissolution, tandis que l'or n'est pas attaqué. On étend la dissolution d'eau, on laisse déposer l'or et on le fond en lingots. Quant à la solution de sulfate d'argent, elle est traitée par des lames de cuivre qui précipitent tout l'argent, en passant elles-mêmes à l'état de sulfate de cuivre que l'on isole par concentration et qui est livré au commerce.

L'or est d'un beau jaune, d'un éclat remarquable; c'est le plus ductile et le plus malléable des métaux. Il se réduit en feuilles de 1 dix-millième de millimètre, qui laissent passer une lumière verte. Un gramme d'or peut être étiré en un fil atteignant une longueur de plus de 3000 mètres. Il fond vers 1200° et, par un refroidissement lent, cristallise en octaèdres. Sa densité est de 19,5; c'est, avec le platine, le plus lourd de tous les métaux. Son inaltérabilité par les agents chimiques, sa malléabilité et sa ductilité en font le métal le plus précieux. Il n'est attaqué par aucun métalloïde, excepté le chlore et le brome; il résiste à l'action des acides et des alcalis; l'eau régale seule le dissout, parce que c'est une source de chlore.

Son poids atomique est 197, et son symbole Au (de *Aurum*).

455. **Alliages d'or.** — L'or, pour être converti en monnaies et en bijoux, doit être allié au cuivre, parce qu'il ne présente pas une assez grande dureté quand il est pur. Les alliages d'or adoptés en France sont faits dans les proportions suivantes :

	Or.	Cuivre.
Monnaie.....	900	100
Médailles....	916	84
Vaisselle.....	920	80
	840	160
	750	250
Bijoux.....	750	250

L'or qui renferme du cuivre est plus rouge que l'or pur : allié à l'argent, il prend une teinte jaune plus pâle. En fabriquant des alliages avec des proportions diverses d'argent et de cuivre, on peut varier les teintes des bijoux d'or.

456. *Pourpre de Cassius.* — Par l'addition d'un mélange de chlorure stanneux et de chlorure stannique à une solution de chlorure d'or $AuCl^3$, on obtient un précipité pourpre appelé *pourpre de Cassius*, qui a la propriété de colorer le verre et l'émail en un rouge magnifique, et qui est employé pour la fabrication des verres-rubis et pour la peinture sur porcelaine. Le pourpre de Cassius a été longtemps considéré comme un stannate d'or; mais, d'après les dernières recherches de M. Debray, ce serait une laque d'acide stannique colorée par de l'or très-divisé.

457. Les solutions d'or se reconnaissent à ce que le métal est précipité par les matières organiques, par le zinc, le cuivre, le sulfate ferreux et l'acide oxalique. La réaction la plus caractéristique est la formation du

pourpre de Cassius par l'addition d'un mélange de chlorure stanneux et de chlorure stannique.

458. DORURE. — La dorure est l'art de recouvrir d'or, pour les protéger contre l'action des agents chimiques, les métaux ou les alliages altérables, comme l'argent, le cuivre, le bronze.

Le plus ancien procédé est celui de la *dorure au mercure* ; il consiste à recouvrir les pièces, bien décapées et préalablement trempées dans l'azotate de mercure, d'une couche d'amalgame d'or. Les pièces sont ensuite chauffées pour volatiliser le mercure, et restent couvertes d'une couche d'or, à laquelle on donne de l'éclat par le polissage. La dorure au mercure est une industrie des plus dangereuses, amenant rapidement l'intoxication mercurielle.

Les nouveaux procédés de dorure l'ont presque entièrement remplacée.

Dans la *dorure au trempé ou par immersion*, on trempe les objets bien décapés dans un bain d'azotate de mercure, puis on les immerge après le lavage dans un bain bouillant de chlorure d'or et de carbonate de potassium où ils restent une demi-minute. Ce procédé n'exerce aucune influence fâcheuse sur la santé des ouvriers, mais il ne permet de déposer qu'une couche mince d'or.

La *dorure galvanoplastique* fournit sur la pièce un dépôt aussi épais que l'on veut, et elle est d'une innocuité complète.

On prépare un bain formé de cyanure d'or et de cyanure de potassium ; on y plonge les objets, qui sont mis en communication avec le pôle négatif d'une pile dont le pôle positif est terminé par une lame d'or. Le courant électrique décompose le cyanure d'or ; le métal se porte au pôle négatif sur l'objet, et le cyanogène se

rendant au pôle positif formé par la lame d'or, lui enlève une quantité correspondante de métal pour régénérer du cyanure d'or, de telle sorte que le bain présente toujours une composition constante. La perte de poids de la lame d'or est égale à la quantité de métal qui s'est fixé sur l'objet; cette dernière quantité est donc facilement connue par une pesée de la lame.

Les procédés de dorure au trempé et par la galvanoplastie s'appliquent également à l'argenture.

PLATINE

459. Le platine, poids atomique 198, symbole Pt, longtemps confondu avec l'argent (*platina* ou *petit argent*, de l'espagnol *plata*, argent), se trouve toujours à l'état natif, mélangé avec des métaux étrangers, or, fer, cuivre, iridium, palladium, ruthénium, etc. On le rencontre dans les sables d'alluvions anciennes à la Nouvelle-Grenade, en Californie et surtout dans l'Oural.

On enlève l'or au minerai de platine en le traitant par le mercure, qui s'empare de l'or, puis on le dissout dans l'eau régale, on étend d'eau et l'on ajoute du chlorure d'ammonium à la liqueur filtrée. Il se précipite un chlorure double d'ammonium et de platine qui, par la calcination, laisse un résidu spongieux de platine.

Longtemps on a travaillé le platine en le comprimant à l'état spongieux et le martelant au rouge blanc, de manière à en souder toutes les parties. MM. H. Deville et Debray ont réussi à le fondre en le chauffant à l'aide du chalumeau à gaz oxyhydrique dans un creuset formé de chaux vive.

La fusion de 1 kilogramme de platine consomme

50 à 60 litres d'oxygène et le double à peu près de gaz d'éclairage.

Le platine se rapproche de l'argent par sa couleur et son éclat; il est mou, très-malléable, très-ductible et très-tenace. La température de sa fusion est de 2200° environ. Il se ramollit avant de fondre et peut se souder à lui-même comme le fer. Sa densité, plus élevée que celle de l'or, est de 21,5. Il est peu dilatable; aussi l'emploie-t-on à la fabrication des étalons des poids et mesures.

La *mousse ou éponge de platine* est le métal spongieux obtenu par la calcination du chlorure de platine et d'ammonium. Le *noir de platine* est du platine très-divisé qui se précipite par l'action d'une lame de zinc sur une solution de chlorure. La mousse et le noir de platine déterminent diverses réactions sans y prendre part; ainsi l'hydrogène et l'oxygène se combinent directement à la température ordinaire, le gaz sulfureux et l'oxygène se combinent au rouge quand ils se rencontrent en présence de mousse de platine.

Ces divers phénomènes sont dus à ce que le platine, très-divisé, possède la propriété de condenser les gaz avec dégagement de chaleur: le noir de platine, par exemple, condense plusieurs centaines de fois son volume d'oxygène. Par cette condensation, les gaz se trouvent dans des conditions favorables pour réagir les uns sur les autres et se combiner.

Le platine n'est oxydable à aucune température. Il se combine au charbon, au bore, au silicium, au phosphore et à l'arsenic, et à plusieurs métaux. Il ne faut donc pas se servir de creusets de platine pour chauffer ces différents corps, ainsi que le zinc, le plomb et l'étain.

Il est inattaquable par les acides et se dissout seulement dans l'eau régale.

Il est employé à fabriquer des vases et des alambics pour la concentration et la distillation de l'acide sulfurique, des capsules pour l'affinage de l'or; il sert dans les laboratoires sous forme de fil, de capsules ou de creusets.

Il forme deux oxydes, l'oxyde platineux PtO et l'oxyde platinique, et deux chlorures, $PtCl^2$ et $PtCl^3$. Ce dernier, *tétra-chlorure de platine* ou *chlorure platinique*, se prépare par la dissolution du platine dans l'eau régale et l'évaporation de la liqueur. C'est une masse rougeâtre, cristalline, déliquescente, dont la solution est orange.

Il fournit avec les sels d'ammonium et de potassium des sels doubles, qui se précipitent en octaèdres réguliers microscopiques. Comme le sel double de platine et de sodium est soluble, le chlorure de platine permet de séparer la potasse de la soude. On l'emploie également dans l'analyse pour doser l'ammoniaque des sels ammoniacaux.

ÉTAIN

460. Les principaux gisements d'étain sont en Cornouailles, à Malacca, à Banca, au Chili. On l'extrait du bioxyde naturel, la *cassitérite*, ainsi appelée du nom que les anciens donnaient à l'étain ($\chi\alpha\sigma\sigma\iota\tau\epsilon\rho\sigma$, étain). Ils nommaient les Cassitérides les îles Sorlingues, où ils recueillaient ce corps.

Le minerai est broyé, lavé et fondu avec du charbon qui le réduit et met l'étain en liberté. On le purifie en utilisant sa facile fusibilité.

L'étain impur est chauffé dans un four incliné, à une température peu supérieure à celle de sa fusion; il

fond, s'écoule au dehors, tandis que les métaux étrangers, peu fusibles, restent sur la sole du four.

Son symbole est Sn, et son poids atomique est de 118.

Il est d'un blanc d'argent, mou, très-malléable, peu tenace, car un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 24 kilogrammes. Sa texture est cristalline; quand on plie une barre d'étain, elle fait entendre un son particulier, appelé cri de l'étain, dû à la rupture des cristaux. Il est sonore. Par le frottement, il acquiert une odeur caractéristique.

Il fond à 228° et cristallise par le refroidissement; sa densité est de 7,285.

L'étain ne peut être réduit en poudre par le pilon; on l'obtient à l'état pulvérulent en versant l'étain fondu dans une boîte de bois enduite de craie, et agitant vivement la boîte pendant le refroidissement.

A la température ordinaire, l'étain ne s'oxyde pas sensiblement; à une température élevée, il se convertit en oxyde stanneux SnO , puis en oxyde stannique SnO_2 .

L'acide sulfurique l'attaque à peine; l'acide azotique l'attaque vivement et le transforme en acide métastannique $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}^{\text{II}}\text{H}^2$, poudre blanche, insoluble.

Il s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode, au soufre, et s'allie à un grand nombre de métaux.

461. L'étain, allié au plomb, sert à confectionner un grand nombre d'objets, cuillers, flambeaux, vaisselle, robinets de fontaine, capsules de bouteilles, feuilles pour envelopper le chocolat, le thé, le café, etc. Pour les vases destinés aux usages culinaires, la proportion de plomb ne doit pas dépasser 10 pour 100.

La soudure des plombiers renferme 1 partie d'étain et 2 de plomb. L'amalgame d'étain constitue le tain,

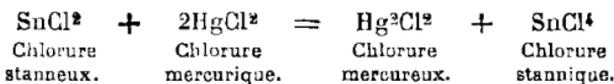
nate de chrome, de chaux et de potasse employé dans la peinture de la faïence et qui donne, après la cuisson, une couleur rouge de sang.

La *laque minérale* est un stannate de chrome et de potasse de couleur violette usité pour la fabrication de papiers peints et la décoration de la porcelaine.

L'acide métastannique, produit de l'action de l'acide azotique sur l'étain, est inusité.

463. Chlorures d'étain. — Le *chlorure stanneux* ou *bichlorure d'étain* SnCl_2^1 se prépare par l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sur l'étain. Il est cristallisé. Le sel d'étain de l'industrie est du chlorure stanneux hydraté, renfermant $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qu'on obtient en dissolvant à chaud de l'étain granulé dans de l'acide chlorhydrique concentré. Quand la solution marque 70° Baumé, elle se prend par le refroidissement en une masse cristalline, formée de petites aiguilles.

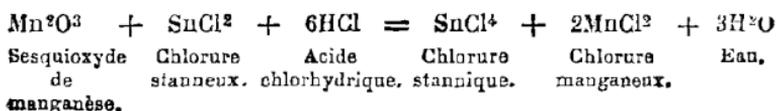
Le chlorure stanneux est un réducteur énergique qui enlève l'oxygène et le chlore à un grand nombre de combinaisons. Ajouté à une solution de chlorure mercurique HgCl_2 , il s'empare d'une partie de son chlore pour passer à l'état de chlorure stannique et le convertit en chlorure mercureux ou calomel Hg_2Cl_2 .



C'est en raison de cette propriété qu'il est employé par les indienneurs pour former des dessins blancs sur les étoffes teintes au moyen du sesquioxyde de fer ou

1. Il est appelé communément protochlorure d'étain par les chimistes, qui, donnant à l'étain le poids atomique 59, représentent le chlorure stanneux par la formule SnCl et appellent *bichlorure* le chlorure stannique, représenté alors par la formule SnCl_2 .

de manganèse. En imprimant du chlorure stanneux sur des étoffes ainsi colorées, on fait passer l'oxyde métallique à l'état de chlorure soluble dans l'eau et qu'on enlève par des lavages. Il est à remarquer que cette réduction s'exerce surtout en présence d'acide chlorhydrique; elle est représentée par l'équation :



Le *chlorure stannique* ou *tétrachlorure d'étain* SnCl^4 est un liquide jaunâtre, fumant à l'air; il se prépare par l'action du chlore sec en excès sur de l'étain légèrement chauffé.

Dans l'industrie, on désigne sous le nom de *composition d'étain* un hydrate $\text{SnCl}^4, 3\text{H}^2\text{O}$ qui se produit par l'action du chlore sur une solution de bichlorure SnCl^2 . Cet hydrate est en masses amorphes, déliquescents; il est employé comme mordant dans la teinture des laines et des cotons.

464. Sulfures d'étain. — A l'oxyde stanneux correspond un *sulfure stanneux* SnS , de couleur brun foncé, qui est inusité, et à l'oxyde stannique un *sulfure stannique*, SnS^2 .

Le sulfure stannique se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions de tétrachlorure d'étain; il est d'un jaune pâle, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Le sulfure stannique préparé par voie sèche est appelé *or mussif*. On chauffe lentement au rouge sombre un mélange formé de 12 parties d'étain, 6 parties de mercure, 7 parties de soufre et 1 partie de chlorure d'ammonium. Il se sublime du sulfure de mercure, du

chlorure de mercure, du chlorure d'étain et du sel ammoniac, tandis qu'il reste au fond du matras des paillettes hexagonales, d'un jaune d'or, douces au toucher, d'or mussif. L'or mussif résiste à l'action de l'acide chlorhydrique.

Il sert à bronzer le bois et à enduire les coussins des machines électriques.

465. *Caractères des combinaisons d'étain.* — Les sels stanneux sont décomposés par un grand excès d'eau en sous-sels blancs qui se précipitent. L'ammoniaque, les carbonates alcalins, la potasse et la soude en séparent de l'hydrate stanneux blanc : la potasse et la soude en excès redissolvent cet hydrate :

Avec l'hydrogène sulfuré, ils donnent du sulfure stanneux brun, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Leur solution additionnée de sublimé corrosif (chlorure mercurique) se réduit en donnant un précipité blanc de calomel (chlorure mercurieux). Cette réaction est caractéristique.

Les combinaisons stanniques solubles comprennent le chlorure, le bromure, l'iode et les stannates alcalins qu'on transforme en chlorure stannique par l'acide chlorhydrique.

Elles précipitent par la potasse, l'ammoniaque, la soude, de l'acide stannique blanc, soluble dans un excès de réactif. L'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune de sulfure stannique soluble dans les alcalis, les sulfures alcalins et l'acide chlorhydrique bouillant.

Toutes les combinaisons d'étain chauffées au chalumeau dans la flamme intérieure, sur le charbon et mélangées d'un peu de cyanure de potassium et de borax, fournissent un globule métallique d'étain, dont on connaît la nature en le dissolvant dans l'acide chlor-

hydrique, et constatant dans la solution les caractères du chlorure stanneux.

Nous avons dit (§ 242) que l'étain, par les caractères de son bioxyde SnO_2 , de son tétrachlorure SnCl_4 , se rapproche des métalloïdes et par conséquent du silicium; d'autre part, l'existence de l'oxyde SnO et de l'hydrate SnO_2H_2 , qui forment des sels en s'unissant aux acides avec élimination d'eau, m'a engagé à étudier ce corps avec les métaux; il ne peut être alors placé qu'à côté du platine, car il forme, comme lui, deux chlorures XCl^2 et XCl^4 .

Classification des métaux étudiés.

466. A mesure que nous avons fait l'histoire des métaux importants, nous avons indiqué leurs relations, et de cette étude il ressort avec évidence que les classifications linéaires ne peuvent être satisfaisantes, à cause des liens de parenté divers que présentent les métaux.

Néanmoins, tenant compte des analogies les plus importantes, nous pouvons ranger les métaux en familles et en groupes de la manière suivante, résumant en quelques mots les caractères qui les unissent et ceux qui les différencient :

Métaux monoatomiques.

	Formule générale des oxydes.....	R^2O	
	— des hydrates.....	RHO	
	— des chlorures.....	RCl	
1 ^{er} groupe.	POTASSIUM... SODIUM..... RUBIDIUM....	{ Métaux décomposant l'eau à froid; oxydes irréductibles par le charbon; carbonates solubles, indécomposables par la chaleur.	
	LITHIUM.....		Carbonate peu soluble, décomposable par la chaleur.

- 2^e groupe. AMMONIUM... Métal composé; sels volatils.
 3^e groupe. ARGENT..... Métal ne décomposant pas l'eau;
 oxyde réductible; carbonate insoluble, facilement décomposable par la chaleur.

Métaux diatomiques.

	Formule générale des oxydes.....	R ⁿ O
	— des hydrates.....	R ⁿ O ² H ²
	— des chlorures.....	R ⁿ Cl ²
1 ^{er} groupe. BARYUM.....	} Métaux décomposant l'eau à froid; oxydes irréductibles; carbonates et sulfates insolubles; sulfures solubles; donnent des bioxydes R ⁿ O ² .	
CALCIUM.....		
STRONTIUM...		
2 ^e groupe. PLOMB.....	Ne décompose pas l'eau à froid; oxyde réductible; sulfure insoluble; carbonate et sulfate insolubles; donne un bioxyde PbO ² , jouant le rôle d'un anhydride d'acide; le plomb fonctionne dans certaines combinaisons comme tétratômique.	
3 ^e groupe. MAGNÉSIUM..	} Oxyde irréductible.	} Sulfates solubles isomorphes; carbonates insolubles isomorphes.
ZINC.....		
4 ^e groupe. CUIVRE.....	} Oxydes réductibles. Ils fournissent deux sortes de combinaisons; les unes avec Cu et Hg diatomiques; les autres avec un double atome, Cu ² ou Hg ² , fonctionnant comme diatomique.	
MERCURE....		
5 ^e groupe. FER.....	} Oxydes réductibles. Ces métaux fournissent deux séries de combinaisons: dans les unes, l'atome est diatomique; dans les autres, un groupement formé d'un double atome se comporte comme hexatomique, (Fe ²) ^{VI} , (Cr ²) ^{VI} , etc. Leurs sulfures sont insolubles.	
CHROME.....		
MANGANÈSE..		
NICKEL.....		
COBALT.....		
6 ^e groupe. ALUMINIUM...	L'atome Al ne fonctionne pas comme diatomique. Le double atome (Al ²) est un groupement hexatomique; ses combinaisons sont analogues	

aux combinaisons au maximum du fer, du chrome, etc.
Oxyde irréductible, ne donne pas de sulfure insoluble. Par là, l'aluminium se rapproche du magnésium.

Métal monoatomique et triatomique.

OR : Chlorures AuCl et AuCl_3 . — Oxydes Au_2O et Au_2O_3 .

Métaux diatomiques et triatomiques.

PLATINE : Chlorures PtCl_2 et PtCl_4 .

ÉTAIN : Chlorures SnCl_2 et SnCl_4 .

ANALYSE MINÉRALE

467. Analyse minérale. — Recherche des poisons. — La recherche des poisons métalliques, ainsi que celle de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth et de l'étain, rentre dans les procédés généraux de l'analyse minérale. Celle-ci a pour but de reconnaître la nature des métaux ou des acides qui se trouvent dans un sel ou dans un mélange de sels. Elle présente de nombreux détails d'exécution, qui ne peuvent s'apprendre que par la pratique du laboratoire, mais il importe de connaître la marche générale de l'analyse et les principes qui ont servi à l'établir.

Nous nous bornerons à indiquer la marche employée pour déterminer la nature du métal contenu dans un sel. Quant aux procédés qui permettent de distinguer les divers métaux d'un mélange, ils sont plus compliqués, quoique établis d'après le même principe. Pour plus de simplicité, nous supposons le sel à l'état de solution dans l'eau, et nous ne parlerons que des métaux dont nous avons fait l'histoire.

Dans l'analyse minérale, quand un essai a donné un résultat négatif, on passe à l'action du réactif suivant.

I. *Métaux qui précipitent par l'acide chlorhydrique.* — On additionne la solution d'acide chlorhydrique. Si elle renferme de l'argent, du plomb ou du mercure au minimum, il se sépare un précipité blanc formé du chlorure de l'un de ces métaux. Pour les distinguer, on arrose le précipité avec de l'ammoniaque :

Il se dissout.....	Chlorure d'ARGENT.
Il devient noir....	Protochlorure de MERCURE.
Il reste blanc.....	Chlorure de PLOMB.

II. *Métaux qui précipitent par l'hydrogène sulfuré.*
— Si l'addition d'acide chlorhydrique n'a pas déterminé de précipité, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit bien saturée.

Les métaux ou les métalloïdes précipitables à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acide sont l'or, le platine, l'arsenic, l'étain, l'antimoine, le cuivre, le plomb, le bismuth et le mercure quand il est à l'état de sel mercurique. Les sulfures ainsi précipités se subdivisent en sulfures solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque chargé de soufre, et en sulfures insolubles dans ce réactif.

Les sulfures solubles sont les sulfures d'or, de platine, d'étain, d'arsenic et d'antimoine.

Les sulfures insolubles sont ceux de mercure (*sulfure mercurique*), de bismuth et de cuivre.

III. *Sulfures solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.* — Quand on a obtenu le précipité au moyen de l'hydrogène sulfuré, on le chauffe doucement avec du sulfhydrate d'ammoniaque. S'il se dissout, il est formé de sulfures d'or, de platine, d'étain, d'arsenic ou d'antimoine.

S'il est noir ou brun, c'est du sulfure d'or, de pla-

tine ou d'*étain* (sulfure d'*étain* au minimum, sulfure stanneux). On soumet alors la liqueur primitive aux essais suivants :

Si la liqueur primitive est jaune et précipite en brun par le sulfate ferreux, ce précipité est de l'or divisé, et le sulfure était du sulfure d'..... OR.

Si la liqueur est jaune, ne précipite pas par le sulfate ferreux, et donne un précipité jaune par le chlorure de potassium, ce précipité est du chlorure double de potassium et de PLATINE.

Si la liqueur primitive est incolore et qu'elle donne un précipité blanc de calomel avec le sublimé corrosif, c'est qu'elle renfermait un sel stanneux, et l'on décèle ainsi l'.... ÉTAÏN au minimum.

Quand le précipité de sulfure soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque est jaune ou orangé, c'est du sulfure d'arsenic, d'*étain* au maximum ou d'*antimoine*.

Pour les distinguer, on chauffe le sulfure dans un tube ouvert, où il se grille.

S'il laisse un résidu blanc, fixe, non volatil, ce résidu est de l'acide métastannique, dont la formation indique la présence de l'..... ÉTAÏN au maximum.

Si par le grillage il donne un corps blanc entraîné sur les parois du tube, c'est de l'arsenic ou de l'antimoine, que l'on caractérise en traitant le sulfure primitif par l'acide chlorhydrique, qui dissout le sulfure d'..... ANTIMOÏNE. tandis que l'acide chlorhydrique ne dissout pas le sulfure d'..... ARSENIC¹.

IV. *Sulfures insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.* — Quand le sulfure formé par l'hydrogène sulfuré est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il peut renfermer du sulfure mercurique, du

1. Voy., pour l'arsenic et l'antimoine, § 205.

sulfure de bismuth, du sulfure de cuivre ou du sulfure de plomb ¹.

On le traite par l'acide azotique concentré et bouillant; il se présente alors les cas suivants :

Le précipité est insoluble dans l'acide azotique concentré et bouillant, mais il se dissout dans l'eau régale, et la solution présente alors les caractères des sels mercuriques..... MERCURE

au maximum.

Le précipité devient blanc; c'est le sulfure de plomb qui s'oxyde et se convertit en sulfate de..... PLOMB.

Il se dissout facilement dans l'acide azotique, et la solution est précipitée en blanc par l'ammoniaque..... BISMUTH.

Il se dissout facilement dans l'acide azotique, et l'ammoniaque bleuit la liqueur..... CUIVRE.

V. Métaux qui, n'étant pas précipités par l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré, sont précipités par le sulphydrate d'ammoniaque. — Ce sont : le fer, le nickel, le cobalt, le manganèse, le chrome, l'aluminium et le zinc.

Le précipité est noir. Traité par l'acide chlorhydrique, il se dissout facilement; la solution, additionnée de ferricyanure de potassium, donne un précipité bleu..... FER.

Il ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique. Chauffé au chalumeau avec un peu de borax, il donne une perle transparente colorée en bleu..... COBALT.

Il donne une perle rougeâtre à chaud, jaune clair à froid. NICKEL.

Le précipité n'est pas noir. Une parcelle de la substance primitive, chauffée au chalumeau avec du borax, donne une perle colorée en violet..... MANGANÈSE.

La perle est colorée en vert émeraude... CHROME.

La perle n'est pas colorée..... ZINC ou ALUMINIUM.

On distingue ces deux métaux en ajoutant à la liqueur primitive du carbonate de sodium qui précipite

1. Quand la liqueur primitive est très-étendue, l'acide chlorhydrique ne précipite pas de chlorure de plomb; celui-ci, assez soluble, reste en solution.

de l'oxyde de zinc ou de l'alumine, et l'on chauffe ce précipité au chalumeau avec de l'azotate de cobalt :

La masse devient bleue..... ALUMINIUM.
La masse devient verte..... ZINC.

VI. Métaux qui ne précipitent pas par les réactifs précédents, mais donnent un précipité avec le carbonate d'ammoniaque. — Quand les essais précédents ont été négatifs, on neutralise la liqueur par de l'ammoniaque, puis on l'additionne de chlorhydrate d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque.

Dans ces conditions, les sels de *baryum*, *calcium*, *strontium*, sont précipités à l'état de carbonates.

La liqueur primitive ne précipite pas par le sulfate de calcium. Elle donne un précipité abondant avec l'oxalate d'ammonium..... CALCIUM.

Elle précipite immédiatement par la solution de sulfate calcique, et elle donne un précipité avec l'acide hydrofluosilicique. BARYUM.

Elle précipite au bout d'un certain temps par la solution de sulfate calcique et ne précipite pas par l'acide hydrofluosilicique..... STRONTIUM.

VII. Métaux qui ne précipitent par aucun des réactifs précédents. — Ils comprennent le *magnésium*, le *potassium*, le *sodium*, l'*ammonium*

On ajoute à la liqueur, renfermant du chlorhydrate d'ammoniaque, du phosphate de soude, et l'on agite vivement. Un précipité blanc, cristallin, de phosphate ammoniaco-magnésien, indique la présence du..... MAGNÉSIUM.

S'il ne se forme pas de précipité, on a recours aux réactions suivantes :

La liqueur donne un précipité jaune avec le chlorure de platine.

Ce précipité ne laisse que de l'éponge de platine par la calci-

nation, et la solution primitive dégage du gaz ammoniac avec la chaux..... AMMONIUM.

Elle donne un précipité jaune avec le chlorure de platine, précipité qui, par calcination, laisse du chlorure de potassium mélangé de platine. La liqueur ne dégage pas de gaz ammoniac avec la chaux..... POTASSIUM.

Elle ne donne pas de précipité avec le chlorure de platine; le sel sec colore en jaune la flamme du chalumeau.. SODIUM.

Telle est la marche systématique que l'on peut suivre pour la recherche du métal d'un sel. Après avoir reconnu le métal au moyen des essais précédents, on doit contrôler les résultats en recherchant dans la solution les caractères propres à chaque métal, caractères que nous avons indiqués précédemment.

468. Lorsqu'il s'agit de rechercher l'antimoine, l'arsenic ou les poisons métalliques introduits dans l'organisme, on détruit les matières organiques par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, comme nous l'avons indiqué page 224, et l'on procède à l'analyse sur le liquide qui ne renferme plus alors que des substances minérales.

FIN

TABLE DES MATIÈRES

NOTIONS PRÉLIMINAIRES.		Hydrotimétrie.....	47
— CORPS SIMPLES, CORPS COMPOSÉS. — PHÉNOMÈNES CHIMIQUES. — AFFINITÉ. — MÉTALLOÏDES ET MÉTAUX.....		Purification des eaux.....	50
	1	Eaux non potables.....	54
CHAPITRE III.			
Corps simples, corps composés.....		THÉORIES CHIMIQUES.....	53
	1	Loi des proportions définies.....	53
Phénomènes chimiques.....		Loi des volumes.....	54
	2	Nombres proportionnels : équivalents.....	55
Affinité.....			
	4	Hypothèse d'Ampère. —	
Métalloïdes, métaux.....		Poids moléculaires.....	60
	4	Poids atomiques.....	65
CHAPITRE PREMIER.			
HYDROGÈNE. — OXYGÈNE...		Liste des corps simples.....	70
	6		
Hydrogène.....			
	6		
Oxygène.....			
	16		
Combustion.....			
	19		
CHAPITRE IV			
CHAPITRE II.		EAU OXYGÉNÉE. — OZONE ..	73
EAU. — DES EAUX. — EAUX POTABLES.....		Eau oxygénée.....	73
	25	Ozone.....	75
CHAPITRE V.			
Eau.....		CHLORE, BROME, IODE, FLUOR.	80
	25	Chlore.....	80
Analyse de l'eau.....		Acide chlorhydrique.....	85
	27	Définition des acides et des bases.....	88
Synthèse de l'eau.....		Nomenclature des acides et des bases.....	90
	35	Recherche de l'acide chlorhydrique.....	91
Propriétés de l'eau.....			
	35		
Des eaux.....			
	39		
Eaux potables.....			
	39		
Eaux de pluie.....			
	43		
Eaux de rivières et de fleuves.....			
	45		
Eaux de puits.....			
	45		
Analyse des eaux potables.....			
	46		

Anhydride phosphorique....	210	Propriétés physiques des charbons	262
Chlorures de phosphore....	211	Propriétés chimiques du carbone	264
CHAPITRE X.			
ARSENIC	213	Poids atomique du carbone..	265
Arsenic	213	Silicium	266
Hydrogène arsénié.....	214	Chlorures de silicium.....	267
Anhydride arsénieux.....	216	Silice.....	268
Acide arsénique.....	218	Fluorure de silicium.....	270
Chlorure d'arsenic.....	219	Relations du carbone et du silicium.....	271
Sulfure d'arsenic.....	220	Classification des métalloïdes.	274
Usages des composés arsenicaux	221	Atomicité.....	274
Action de l'acide arsénieux sur l'organisme.....	222	CHAPITRE XIII.	
Recherche de l'arsenic.....	224	MÉTAUX. — ALLIAGES. — SELS.	280
CHAPITRE XI.			
ANTIMOINE. — BISMUTH	236	Des métalloïdes et des métaux.	280
Antimoine	236	Classification des métaux....	282
Hydrogène antimonié.....	238	Propriétés physiques des métaux.....	284
Oxyde d'antimoine.....	239	Poids atomiques des métaux.	287
Peroxyde d'antimoine.....	240	Alliages	289
Acides antimoniques.....	241	Des sels.....	291
Sulfures d'antimoine.....	242	Nomenclature des sels.....	295
Kermès.....	243	Propriétés des sels.....	298
Chlorures d'antimoine.....	245	Action de l'eau sur les sels..	298
Bismuth	246	Action de la chaleur.....	303
Sels de bismuth	247	Action de l'électricité.....	304
Relations des éléments de la famille de l'azote.....	249	Action des métaux sur les sels.	304
CHAPITRE XII.			
BORE. — CARBONE. — SILICIUM	253	Action des acides, des bases et des sels sur les sels. — Lois de Berthollet.....	305
Bore.....	253	CHAPITRE XIV.	
Acide borique.....	254	POTASSIUM. — SODIUM	311
Carbone.....	256	Potassium	311
Diamant	256	Hydrate de potassium.....	313
Graphite.....	258	Sulfures de potassium.....	314
Anthracite, houille, lignite..	259	Chlorure de potassium.....	315
Charbons artificiels.....	260	Bromure de potassium.....	315
Coke, charbon de cornues..	260	Iodure de potassium.....	316
Charbon de bois.....	261	Carbonate de potassium.....	317
Charbon animal.....	226	Bicarbonate de potassium...	319
		Chlorate de potassium.....	319
		Hypochlorite de potassium..	321

Azotate de potassium.....	322	Rubidium.....	366
Poudre de guerre.....	325	Césium.....	367
Arsénite de potassium.....	326		
Sulfate de potassium.....	326	CHAPITRE XVI.	
Caractères des sels de potassium.....	327	CALCIUM. — BARYUM. — STRONTIUM.	368
Sodium.....	327	Métaux diatomiques.....	368
Hydrate de sodium.....	328	Calcium.....	368
Sulfure de sodium.....	329	Oxyde de calcium.....	369
Chlorure de sodium.....	329	Mortiers, ciments.....	370
Carbonate de sodium.....	334	Sulfures de calcium.....	372
Bicarbonate de sodium.....	336	Chlorure de calcium.....	373
Sesquicarbonate de sodium.....	337	Carbonate de calcium.....	373
Alcalimétrie.....	337	Sulfate de calcium.....	376
Azotate de sodium.....	339	Phosphate de calcium.....	378
Arséniate de sodium.....	339	Hypochlorite de calcium.....	379
Hypochlorite de sodium.....	340	Chlorométrie.....	380
Sulfate de sodium.....	340	Baryum.....	382
Sulfite de sodium.....	342	Strontium.....	383
Hyposulfite de sodium.....	342	Caractères des sels de calcium, de baryum et de strontium.....	383
Hydrosulfite de sodium.....	343	Relations des métaux alcalino-terreux.....	384
Borate de sodium.....	343		
Silicate de sodium.....	345	CHAPITRE XVII.	
Caractères des sels de sodium.....	345	PLOMB. — MAGNÉSIUM. — ZINC.	386
CHAPITRE XV.		Plomb.....	386
AMMONIUM. — ARGENT.	346	Oxydes de plomb.....	389
Théorie de l'ammonium.....	346	Protoxyde de plomb.....	389
Sulfures d'ammonium.....	349	Bioxyde de plomb.....	389
Chlorure d'ammonium.....	350	Minium (plombate de plomb).....	391
Carbonates d'ammonium.....	351	Sulfate de plomb.....	392
Sulfate d'ammonium.....	353	Chlorure de plomb.....	392
Azotate d'ammonium.....	354	Iodure de plomb.....	393
Caractères des sels ammoniacaux.....	354	Sulfure de plomb.....	393
Lithium.....	355	Carbonate de plomb.....	393
Argent.....	355	Chromate de plomb.....	394
Oxyde d'argent.....	360	Caractères des sels de plomb.....	395
Chlorure, bromure, iodure d'argent.....	360	Relations du plomb.....	395
Azotate d'argent.....	361	Action des sels de plomb sur l'organisme.....	396
Alliages d'argent.....	363	Magnésium.....	398
Caractères des sels d'argent.....	363	Oxyde de magnésium.....	399
Photographie.....	364		
Relations des métaux monoatomiques.....	365		

Chlorure de magnésium.....	400
Carbonates de magnésium...	401
Sulfate de magnésium.....	402
Phosphates de magnésium..	402
Silicates de magnésium.....	403
Caractères des sels de magné- sium.....	403
Relations du magnésium...	404
Zinc.....	404
Oxyde de zinc.....	406
Chlorure de zinc.....	407
Sulfate de zinc.....	408
Caractères des sels de zinc..	409
Relations du zinc.....	409

CHAPITRE XVIII.

CUIVRE. — MERCURE.....	410
Cuivre.....	410
Oxydes de cuivre.....	414
Oxyde cuivreux.....	414
Oxyde cuivrique.....	415
Sulfures de cuivre.....	416
Chlorures de cuivre.....	416
Sulfate de cuivre.....	417
Arsénite de cuivre.....	418
Carbonates de cuivre.....	418
Caractères des sels de cuivre.	419
Action des sels de cuivre sur l'organisme.....	420
Mercure.....	421
Relations du mercure.....	423
Oxyde mercureux.....	424
Azotate mercureux.....	424
Chlorure mercureux.....	425
Iodure mercureux.....	427
Oxyde mercurique.....	428
Sulfure mercurique.....	429
Azotate mercurique.....	429
Sulfate mercurique.....	430
Chlorure mercurique.....	430
Iodure mercurique.....	432
Caractères des sels mercuri- ques.....	433
Action du mercure sur l'or- ganisme.....	433

CHAPITRE XIX.

FER.....	435
Métallurgie du fer.....	435
Propriétés du fer.....	439
Fonte, acier.....	441
Formules générales des déri- vés du fer.....	442
Combinaisons ferreuses.....	444
Oxyde ferreux.....	444
Sulfure ferreux.....	444
Bisulfure ferreux.....	445
Chlorure ferreux.....	445
Iodure ferreux.....	445
Sulfate ferreux.....	446
Carbonate ferreux.....	447
Caractères des sels ferreux..	448
Combinaisons ferriques.....	448
Oxyde ferrique.....	449
Hydrates ferriques.....	449
Oxyde ferroso-ferrique.....	450
Acide ferrique.....	451
Sulfures ferriques.....	451
Chlorure ferrique.....	451
Pyrophosphate ferrique.....	453
Caractères des sels ferriques.	453

CHAPITRE XX.

MANGANÈSE. — CHROME. — NIC- KEL. — COBALT. — ALUMI- NIUM.....	455
Manganèse.....	455
Oxydes de manganèse.....	456
Oxyde manganoux.....	456
Oxyde manganique.....	457
Oxyde manganoso-manganique	457
Bioxyde de manganèse.....	457
Acide manganique.....	458
Acide permanganique.....	459
Chlorure manganoux.....	460
Caractères des sels manga- neux.....	461
Chrome.....	461
Oxyde chromique.....	462

Hydrate chromique.....	463		
Acide chromique.....	463		
Chromates.....	464		
Caractères des chromates...	465		
Cobalt.....	465		
Nickel.....	467		
Relations des métaux de la famille du fer.....	467		
Aluminium.....	469		
Relations de l'aluminium...	469		
Extraction et propriétés....	470		
Oxyde d'aluminium.....	471		
Chlorure d'aluminium.....	473		
Sulfate d'aluminium.....	473		
Alun (sulfate d'aluminium et de potassium).....	474		
Aluns.....	475		
Caractères des sels d'alumi- nium.....	476		
Argiles, poteries, verres....	476		
		CHAPITRE XXI et dernier.	
		OR. — PLATINE. — ÉTAIN. — ANA-	
		LYSE MINÉRALE.....	480
		Or.....	480
		Alliages d'or.....	482
		Pourpre de Cassius.....	482
		Dorure.....	483
		Platine.....	484
		Étain.....	486
		Oxydes d'étain.....	488
		Chlorures d'étain.....	489
		Sulfures d'étain.....	490
		Caractères des combinaisons d'étain.....	491
		Classification des métaux....	492
		Principes de l'analyse miné- rale.....	494

INDEX ALPHABÉTIQUE

Δ		
Acides bibasiques.....	136	Acide hypophosphoreux..... 203
— (définition).....	88	— hyposulfureux..... 143
— (nomenclature).....	90	— iodhydrique..... 105
Acide antimonique.....	241	— lithmique..... 296
— arsénieux.....	216	— manganique..... 458
— (action sur l'organisme).	222	— métaphosphorique.... 209
— (recherche dans les em-		— métastannique..... 489
poisonnements)	224	— nitrique. (Voy. <i>Acide</i>
— arsénique.....	218	<i>azotique.</i>)
— azoteux.....	178	— permanganique..... 459
— azotique.....	181	— phosphoreux..... 207
— (action sur l'organisme).	187	— phosphorique..... 207
— (recherche).....	187	— plombique..... 389
— borique.....	254	— pyrophosphorique.... 209
— bromhydrique.....	102	— silicique..... 268
— carbonique (dans l'air).	157	— stannique..... 489
— chlorhydrique.....	85	— sulfhydrique..... 120
— (recherche).....	91	— (dosage)..... 122
— chlorique.....	96	— sulfureux..... 125
— chromique.....	463	— sulfurique..... 130
— ferrique.....	451	— (action sur l'organisme).
— fluorhydrique.....	113	(usages)..... 138
— hydrofluosilicique.....	270	— sulfurique de Nordhau-
— hydrosulfureux.....	142	sen..... 138
— hypoazoteux.....	178	Acier..... 441
— hypochloreux.....	94	Affinage de l'or..... 481
		Air atmosphérique..... 149
		— (analyse)..... 150

Air confiné.....	163	Arsenic (recherche).....	224
Albâtre calcaire.....	375	Arsénite de cuivre.....	418
— gypseux.....	376	— de potassium.....	326
Alcalimétric.....	337	Atomicité.....	275
Alliages.....	289	Azotate d'ammonium.....	354
— d'argent.....	363	— d'argent.....	361
— de cuivre.....	413	— de bismuth.....	247
— d'or.....	482	— mercureux.....	424
Allumettes chimiques.....	197	— mercurique.....	429
Alumine.....	471	— de potassium.....	322
Aluminium.....	469	— de sodium.....	339
Alun.....	474	Azote.....	147
Aluns.....	475	— (relations des éléments de la famille de l')..	249
Amalgames.....	423	Azurite.....	419
Amiante.....	403		
Ammoniac (gaz).....	166	B	
Ammoniacaux (sels).....	349	Baryum.....	382
Ammoniaque.....	166	Baryum (caractères des sels)..	383
— (action sur l'or- ganisme).....	174	Baryte.....	383
Ammonium (théorie de l')..	346	Bases (définition).....	89
Analyse minérale.....	494	— (nomenclature).....	89
Anhydride arsénieux.....	216	Bicarbonate d'ammonium...	352
— azoteux.....	176	— de potassium...	319
— azotique.....	181	— de sodium.....	336
— hypochloreux...	94	Bichromate de potassium...	464
— phosphorique...	210	Bioxyde d'azote.....	177
— sulfureux.....	125	— de manganèse...	457
— sulfurique.....	129	— de plomb.....	389
Anthracite.....	259	Bismuth.....	246
Antimoine.....	237	Borate de sodium.....	343
Antimoine diaphorétique...	242	Borax.....	343
Apatite.....	378	Borc.....	253
Appareil de Carré pour l'ob- tention de la glace.....	170	Brome.....	99
Appareil de Marsh.....	227	Bromure de potassium.....	315
Argent.....	355	Bronze.....	413
Argentan.....	413		
Argiles.....	476	C	
Arséniate de sodium.....	339	Calcaire.....	373
Arsenic.....	213	Calcium.....	338

Calcium (caractères des sels). 383	Chlorures décolorants. 96
— (relations des métaux de la famille du)... 384	Chlorure d'aluminium..... 473
Calomel 425	— d'ammonium..... 350
Carbonate (bi-) d'ammonium. 352	— d'antimoine..... 245
— (sesqui-) d'ammonium. 351	— d'argent. 360
— de calcium..... 373	— d'arsenic 219
— de cuivre. 418	— d'azote..... 173
— ferreux..... 447	— de calcium..... 373
— de magnésium... 401	— de cobalt..... 467
— de plomb..... 393	— de chaux..... 379
— de potassium... 317	— cuivreux..... 416
— (bi-) de potassium. 319	— cuivrique..... 417
— de sodium..... 331	— ferreux..... 445
— (bi-) de sodium.. 336	— ferrique..... 451
— (sesqui-) de sodium. 337	— de magnésium... 407
Carbone 256	— manganoux... 460
— (poids atomique).... 265	— mercurieux..... 425
— (propriétés chimiques). 264	— mercurique..... 430
— (relations des éléments de la famille du)... 271	— de platine..... 486
Céruse..... 393	— de plomb..... 392
Césium..... 367	— (tri-) de phosphore. 211
Chalumeau à gaz 23	— (penta-) de phosphore..... 211
Charbon animal..... 262	— de potassium..... 315
— de bois..... 261	— de silicium..... 329
— de cornues..... 260	— de sodium..... 329
Charbons artificiels..... 260	— de soufre..... 144
— (propriétés physiques des)..... 262	— stanneux..... 489
Chaux..... 369	— stannique..... 490
— grasse..... 370	— de zinc..... 407
— hydraulique..... 371	Chromate de plomb..... 394
— maigre..... 371	Chromate..... 464
Chlorate de potassium..... 319	— (caractères des)... 465
Chlore..... 80	Chromates de potassium... 464
— (composés oxygénés).. 93	Chrome..... 461
— (relations des éléments de la famille du)... 110	Ciments..... 370
Chlorométrie 386	Cinabre..... 429
	Cinabre d'antimoine..... 244
	Cobalt..... 465
	Coke..... 260
	Coprolithes..... 378

Corps simples	2	Ferriques (caractères des sels).....	453
— (liste des).....	70	— (combinaisons).....	448
Craie.....	375	Fluor.....	112
Cuivre.....	410	Fluorure de silicium.....	270
		Fonte.....	441
	D		
Diamant.....	286		G
Dolomie.....	402	Graphite.....	25c
Dorure.....	483	Gioberlite.....	401
		Gypse.....	376
	E		
Eau (analyse et synthèse)....	25		H
— (propriétés).....	35	Harmonica chimique.....	16
— (vapeur d'eau dans l'air).....	160	Haut fourneau.....	436
— oxygénée.....	73	Houille.....	259
— régale.....	183	Hydrate chromique.....	463
Eau de cristallisation des sels.....	301	— ferrique.....	449
Eaux.....	39	— de potassium.....	313
— (analyse des).....	46	— de sodium.....	328
— non potables.....	51	Hydrogène.....	6
— potables.....	39	Hydrogène antimonié.....	238
— de pluie.....	43	— arsénié.....	214
— de puits.....	45	Hydrogène phosphoré.....	203
— de rivières.....	45	— sulfuré.....	420
— (purification des).....	50	Hydrosulfite de sodium.....	342
Étain.....	486	Hydrotimétrie.....	47
— (caractères des combinaisons).....	491	Hypochlorite de calcium.....	379
Étamage.....	413	— de potassium.....	326
Eudiomètre.....	28	— de sodium.....	340
		Hyposulfite de sodium.....	342
	F	Hypothèse d'Ampère.....	60
Feldspath.....	476		I, J, K
Fer.....	444	Iode.....	103
— (formules générales de dérivés).....	442	Iodure ferreux.....	445
Fer galvanisé.....	406	— mercurieux.....	427
— (minerais de).....	435	— mercurique.....	432
— (relations des métaux de la famille du).....	467	— de plomb.....	393
Ferreuses (combinaisons)....	444	— de potassium.....	311
Ferreux (caractères des sels).....	448	— de soufre.....	144
		Jaune de chrome.....	394
		— de Cassel.....	393

INDEX ALPHABÉTIQUE

511

Jaune de Turner.....	393	Métalloïdes	4
Kermès.....	243	— (classification des).....	274
L			
Laiton.....	413	Métaux (classification).....	282
Lignite.....	259	— alcalino-terreux (rela-	
Litharge.....	389	tions).....	384
Lithium.....	353	— diatomiques.....	368
Lithmate de calcium.....	295	— mono-atomiques (rela-	
Loi des chaleurs spécifiques.....	106	tions).....	365
— des proportions définies.....	52	— (poids atomiques des).....	287
— des proportions multiples.....	94	— (propriétés physiques).....	284
— des volumes.....	54	Minium.....	391
Lois de Berthollet.....	385	Mortiers.....	370
M			
Magnésie.....	399	Mousse de platine.....	485
— blanche.....	401	N	
Magnésite.....	403	Nickel.....	467
Magnésium.....	398	Nitre.....	322
— (relations du).....	404	— du Chili.....	339
Meillechoit.....	413	Noir de fumée.....	261
Malachite.....	419	Nomenclature des acides....	90
Manganèse.....	455	— des bases.....	90
Manganoux (caractères des		— des sels.....	295
sels).....	461	O	
Marbres.....	374	Or.....	480
Massicot.....	389	Or mussif.....	490
Matières organiques (des-		Orpiment.....	220
truction des).....	225	Oxyde d'aluminium.....	471
Mercure.....	421	— d'antimoine.....	239
— (relations du).....	423	— d'argent.....	360
— (action sur l'orga-		— de calcium.....	369
nisme).....	433	— chromique.....	462
Mercureuses (combinaisons).....	424	— cuivreux.....	414
Mercureux (caractères des		— cuivrique.....	415
sels).....	427	— ferreux.....	444
Mercuriques (caractères des		— ferrique.....	449
sels).....	433	— ferroso-ferrique.....	450
Mercuriques (combinaisons).....	428	— de magnésium.....	399
Méta-antimoniate de potas-		— manganoux.....	456
sium.....	241	— manganique.....	457
		— manganoso-mangani-	
		que.....	457

Oxyde mercureux.....	424	Poids moléculaires.....	60
— mercurique.....	428	Potasse.....	313
— de plomb.....	389	Potassium.....	311
— puce de plomb.....	389	— (caractères des sels).	327
— stanneux.....	488	Poudre.....	325
— de zinc.....	406	— d'Algaroth.....	245
Oxygène.....	46	Poteries.....	476
— (relations des éléments de la famille de l').....	445	Pourpre de Cassius.....	482
Oxysulfures d'antimoine.....	243	Protoxyde d'azote.....	175
Ozone.....	75	Pyroantimoniate de potassium.....	211
— dans l'air.....	163		
		R	
P		Réalgar.....	220
Permanganates.....	459	Rubidium.....	366
Peroxyde d'antimoine.....	240		
Peroxyde d'azote.....	179	S	
Phosphate de calcium.....	378	Salpêtre.....	322
— de magnésium... ..	402	Sélénium.....	144
Phosphore.....	489	Sels.....	291
— (action sur l'économie).....	498	— (action de la chaleur sur les).....	303
Phosphore (comp. oxygénés).	205	— (action de l'électricité sur les).....	304
— (recherche).....	202	— (action des acides, des bases et des sels)...	305
— (usages).....	197	— (action de l'eau).....	298
Phosphore rouge.....	495	— (action des métaux)....	304
Phosphorite.....	378	— (neutralité des).....	294
Photographie.....	365	— (nomenclature des)....	295
Pierre à plâtre.....	376	— (propriétés des).....	298
Pierre lithographique.....	375	Serpentine.....	403
Platine.....	484	Sesquicarbonaté d'ammonium	351
Plâtre.....	376	Sesquicarbonaté de sodium	337
Plomb.....	386	Silicate de sodium.....	345
— (action sur l'organisme).	396	Silicates de magnésium....	403
— (caractères des sels)...	395	Silice.....	268
— (relations du).....	395	Silicium.....	266
Plombagine.....	258	— (relations du).....	271
Plombate de plomb.....	391	Smalt.....	465
— de potassium.....	390	Sodium.....	327
Poids atomiques.....	65	— (caractères des sels)..	345

Soude.....	328	Sulfite de sodium.....	312
Soufre.....	115	Sulfoantimoniate de sodium..	243
Soufre doré d'antimoine....	244	Sulfures d'ammonium.....	349
Soufres cristallisés.....	119	— d'antimoine.....	242
— amorphes.....	119	— d'arsenic.....	220
Spath d'Islande.....	373	— de calcium.....	372
Strontium.....	383	— de cuivre.....	416
— (caractères des sels)..	384	— d'étain.....	490
Sublimé corrosif.....	430	— de fer (ferreux)....	444
Sulfate d'aluminium.....	473	— de fer (ferriques)...	451
— d'aluminium et de		— mercurique.....	429
potassium.....	474	— de plomb.....	392
— d'ammonium.....	353	— de potassium.....	258
— de calcium.....	376	— de sodium.....	329
— de cuivre.....	417		
— de cuivre ammonia-		T, V, Z	
cal.....	418	Talc.....	403
— de fer (ferreux)....	446	Tellure.....	144
— de magnésium.....	402	Théories chimiques.....	53
— manganeux.....	461	Thionique (série).....	142
— mercurieux.....	425	Verre d'antimoine.....	243
— mercurique.....	430	Verres.....	476
— de plomb.....	393	Vert de chrome.....	463
— de potassium.....	326	— de Scheele.....	418
— de sodium.....	340	— de Schweinfurth....	418
— de zinc.....	408	Zinc.....	404
Sulphate d'ammoniaque..	349	— (caractères des sels)....	409
— de potassium... ..	314	— (relations de).....	409
Sulphhydrométrie.....	122	Zingage du fer.....	406

LIBRAIRIE GERMER BAILLIÈRE ET C^{ie}

BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉTUDIANT EN MÉDECINE

COLLECTION D'OUVRAGES POUR LA PRÉPARATION AUX EXAMENS DU DOCTORAT,
DU GRADE D'OFFICIER DE SANTÉ,
ET AU CONCOURS DE L'EXTERNAT ET DE L'INTERNAT.

BERTON. GUIDE ET QUESTIONNAIRE de tous les examens de médecine, avec les réponses des examinateurs eux-mêmes aux questions les plus difficiles, suivi de programmes de conférences pour l'externat et l'internat, avec de grands tableaux synoptiques inédits d'anatomie et de pathologie. 1 vol. in-18, 2^e édition, 1877. 3 fr. 50

Premier examen.

BERAUD et ROBIN. — MANUEL DE PHYSIOLOGIE de l'homme et des principaux vertébrés, répondant à toutes les questions physiologiques du programme des examens de fin d'année. 2^e édition, 2 vol. gr. in-18. 12 fr.

BERNARD (Claude). — LEÇONS SUR LES PROPRIÉTÉS DES TISSUS VIVANTS, faites à la Sorbonne, recueillies par M. *Émile Alglave*. 1865, 1 vol. in-8, avec 90 fig. dans le texte. 8 fr.

GOUBERT. — MANUEL DE L'ART DES AUTOPSIES CADAVÉRIQUES, surtout dans ses applications à l'anatomie pathologique, précédé d'une lettre de M. le professeur *Bouillaud*.

1 vol. in-8 de 500 pages, avec 145 figures dans le texte. 6 fr.

JAMAIN. — NOUVEAU TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE D'ANATOMIE DESCRIPTIVE ET DE PRÉPARATIONS ANATOMIQUES. 3^e édition, 1 vol. gr. in-18, avec 223 fig. dans le texte. 12 fr.

ALAVOINE. — TABLEAUX DU SYSTÈME NERVEUX, 2 grands tableaux avec figures schématiques. 5 fr.

LONGET. — TRAITÉ DE PHYSIOLOGIE 1873. 2^e édition, 3 vol. gr. in-8. 36 fr.

VULPIAN. — LEÇONS SUR LA PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE ET COMPARÉE DU SYSTÈME NERVEUX, faites au Muséum d'histoire naturelle, recueillies par M. *Ernest Bremond*. 1 fort vol. in-8, 40 fr.

Deuxième et cinquième examen.

BILLROTH. — TRAITÉ DE PATHOLOGIE CHIRURGICALE GÉNÉRALE, traduit de l'allemand, précédé d'une introduction par M. *Verneuil*. 1 fort vol. grand in-8, avec 100 fig. dans le texte. 14 fr.

CORNIL et RANVIER. — MANUEL D'HISTOLOGIE PATHOLOGIQUE. 2^e éd. tome I^{er}, 1 vol. grand in-8, avec figures dans le texte. 16 fr.

GINTRAC. — COURS THÉORIQUE ET PRATIQUE DE PATHOLOGIE INTERNE ET DE THÉRAPIE MÉDICALE. 9 vol. in-8. 63 fr.

Chaque volume se vend séparément.

HOUEL. — MANUEL D'ANATOMIE PATHOLOGIQUE GÉNÉRALE ET APPLI-

QUÉE, contenant la *description* et le *catalogue* du Musée Dupuytren. 2^e édition, 1 volume grand in-18. 7 fr.

JAMAIN. — MANUEL DE PETITE CHIRURGIE, 6^e édition, refondue. 1879, 1 vol. gr. in-18, avec 500 figures. 8 fr.

JAMAIN et TERRIER. — MANUEL DE PATHOLOGIE ET DE CLINIQUE CHIRURGICALES. 1876, 3^e édition. Tome I. 1 vol. gr. in-18. 8 fr. Tome II, 1 v. 1 gr. in-18. 8 fr.

MALGAIGNE. — MANUEL DE MÉDECINE OPÉRATOIRE. 1873-1877, 8^e édition, avec 744 fig. dans le texte. 2 vol. gr. in-18. 46 fr.

NÉLATON. — ÉLÉMENTS DE PATHOLOGIE CHIRURGICALE. 2^e édition :
 Tome premier, rédigé par le docteur *Jamain*. 9 fr.
 Tome deuxième, rédigé par le docteur *Péan*. 13 fr.
 Tome troisième, rédigé par *M. Péan*. 1 vol. in-8, avec figures. 14 fr.
 Tome quatrième, rédigé par *M. Péan*. 1 vol. in-8, avec fig. 14 fr.

NIEMEYER. — ÉLÉMENTS DE PA-

THOLOGIE INTERNE, traduits de l'allemand, annotés par *M. Cornil*. 1873, 3^e édition française, 2 vol. grand in-8. 14 fr.

TARDIEU. — MANUEL DE PATHOLOGIE ET DE CLINIQUE MÉDICALES. 1873, 1 fort vol. grand in-18, 4^e édition. 8 fr.

VELPEAU et BÉRAUD. — MANUEL D'ANATOMIE CHIRURGICALE, GÉNÉRALE ET TOPOGRAPHIQUE. 3^e édit., 1 vol. in-18 de 810 pages. 7 fr.

Troisième examen.

BOCQUILLON. — MANUEL D'HISTOIRE NATURELLE MÉDICALE. 1 vol. gr. in-18, en 2 parties, avec 415 fig. 14 fr.

GRÉHANT. — MANUEL DE PHYSIQUE MÉDICALE. 1 vol. gr. in-18, avec 469 fig. dans le texte. 7 fr.

RICHE. — MANUEL DE CHIMIE MÉDI-

CALE. 3^e édit., 1 vol. in-18, avec 200 fig. dans le texte. 8 fr.

GRIMAUZ. — CHIMIE ORGANIQUE ÉLÉMENTAIRE, leçons professées à la Faculté de médecine. 1880, 3^e éd. 1 vol. in-18. 5 fr.

GRIMAUZ. — CHIMIE INORGANIQUE ÉLÉMENTAIRE. 1882, 3^e éd. 1 vol. in-18 avec fig. 5 fr.

Quatrième examen.

BINZ. — ABRÉGÉ DE MATIÈRE MÉDICALE ET DE THÉRAPEUTIQUE, traduit de l'allemand par MM. *Alquier* et *Courbon*. 1872, 1 vol. in-12 de 333 pages.

BOUCHARDAT. — MANUEL DE MATIÈRE MÉDICALE, DE THÉRAPEUTIQUE ET DE PHARMACIE. 1873, 5^e édition, 2 vol. 16 fr.

CORNIL. — LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

D'HYGIÈNE PRIVÉE. 1873, 1 vol. in-18. 2 fr. 50

BOUCHARDAT. TRAITÉ D'HYGIÈNE PUBLIQUE ET PRIVÉE, basée sur l'étiologie. 1 vol. gr. in-8 de 1270 p. 18 fr.

DESCHAMPS. — MANUEL DE PHARMACIE ET ART DE FORMULER. 3 fr. 50

TAYLOR. — MANUEL DE MÉDECINE LÉGALE, traduit de l'anglais. 1 vol. in-18, avec fig. 14 fr.

Cinquième examen.

MAUNOURY et SALMON. — MANUEL DE L'ART DES ACCOUCHEMENTS, précédé d'une description abrégée des fonctions et des organes du corps humain, et suivi d'un exposé sommaire des opérat-

tions de petite chirurgie les plus usitées, à l'usage des élèves sages-femmes qui suivent les cours départementaux. 1874, 3^e édit., 1 vol. grand in-18, avec 115 fig. 7 fr.

BOUCHUT et DESPRÉS. DICTIONNAIRE DE MÉDECINE ET DE THÉRAPEUTIQUE MÉDICALE ET CHIRURGICALE, comprenant le résumé de la médecine et de la chirurgie, les indications thérapeutiques de chaque maladie, la médecine opératoire, les accouchements; l'oculistique, l'odontotechnie, les maladies d'oreille, l'électrisation, la matière médicale, les eaux minérales, et un formulaire spécial pour chaque maladie. 3^e édition, 1877, très-augmentée. 1 vol. in-4 avec 906 figures dans le texte.

Broché. 25 fr.
 Cartonné. 27 fr. 50
 Relié. 29 fr.