

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE CHIMIE

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE CHIMIE

PAR

L. TROOST

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

SIXIÈME ÉDITION.

ENTIÈREMENT REFONDUE ET CORRIGÉE

Avec de nombreuses données de Thermo-chimie

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

BOULEVARD SAINT-GERMAIN, EN FACE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

M DCCCLXXX

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE DE CHIMIE

CHIMIE INORGANIQUE

INTRODUCTION

NOTIONS PRÉLIMINAIRES. CHANGEMENTS D'ÉTAT. — CRISTALLISATION. — COMBINAISONS.
DISSOCIATION. — LOIS DES COMBINAISONS. — NOMENCLATURE.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

1. Divisibilité des corps. — Nous savons par une expérience de tous les jours que les corps peuvent être partagés en parties très-petites, qui elles-mêmes sont susceptibles de subdivision. Ainsi, on est parvenu à faire des feuilles d'or assez minces pour que 250,000 feuilles superposées forment l'épaisseur de 1 centimètre. On fabrique des fils d'argent doré sur lesquels la couche d'or a moins de $\frac{1}{500000}$ de millimètre d'épaisseur. Enfin, si l'on examine au microscope une goutte d'eau stagnante, on y aperçoit un grand nombre d'êtres qui possèdent des organes destinés aux diverses fonctions de la vie.

Cette extrême divisibilité des corps paraît cependant avoir une limite, ainsi qu'on a été amené à le reconnaître par l'interprétation des lois qui président aux phénomènes de la chimie. Les corps sont alors regardés comme formés de molécules identiques séparées les unes des autres par des intervalles vides appelés des pores. Cette constitution des corps explique leurs propriétés générales telles que la compressibilité et l'élasticité ; elle permet de comprendre les phénomènes physiques qu'ils présentent sous l'influence de la chaleur, de l'électricité et de la lumière.

Mais, quand il s'agit d'expliquer les phénomènes chimiques, on est

conduit à admettre que les dernières particules identiques, dans lesquelles on peut concevoir les corps divisés, sont souvent elles-mêmes formées de plusieurs substances différentes, dont, comme nous allons le voir, il est facile de démontrer l'existence.

2. Corps simples. Corps composés. — Si l'on prend, par exemple, le corps que l'on appelle le bioxyde de mercure, on peut, en le broyant dans un mortier, le diviser en parcelles impalpables qui sont identiques

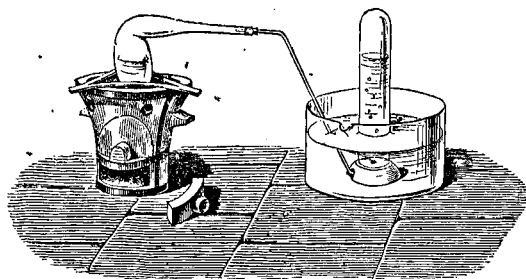


Fig. 1. — Décomposition de l'oxyde de mercure.

les unes aux autres, quelque petites qu'elles soient. Mais plaçons cette poudre dans une petite cornue de verre (fig. 1), au col de laquelle est adapté un tube recourbé dont l'extrémité arrive dans une cuve au-dessous d'une cloche pleine d'eau, puis chauffons, nous reconnaitrons bientôt que le haut de la cornue se tapisse de gouttelettes d'un métal brillant qui en forme une espèce de miroir, et en même temps nous verrons monter dans la cloche de grosses bulles d'un gaz qui présente des propriétés différentes de celles de l'air ordinaire. En effet, si, prenant la cloche et la retournant, on y plonge une allumette qui présente quelques points en ignition, on voit celle-ci se rallumer et brûler avec un vif éclat. Le gaz ainsi recueilli est le gaz *oxygène* ; le métal déposé dans le col de la cornue est le *mercure* ; la somme des poids de l'oxygène et du mercure est égale au poids de l'oxyde employé. De parcelles identiques d'oxyde de mercure on a donc retiré deux corps de nature bien différente, il n'y a aucune ressemblance entre le mercure et l'oxygène.

Il est un grand nombre de corps dont on peut ainsi retirer plusieurs substances différentes ; tels sont : l'eau, la craie, le plâtre, etc.

Il est d'autres corps, au contraire, dont on n'a pu jusqu'ici retirer qu'une seule espèce de matière ; le mercure et l'oxygène que nous venons de recueillir sont dans ce cas, ainsi que le soufre, le fer, le cuivre, etc.

Ces derniers corps sont appelés des *corps simples* ou *éléments*, et on a donné le nom d'*atomes* aux particules insécables, identiques entre elles, en lesquelles ces corps simples peuvent être divisés. Les premiers sont appelés *corps composés* ; ils résultent de l'union des corps simples et sont de beaucoup les plus répandus dans la nature. Certains corps simples, comme l'or et le platine, existent dans le sol à l'état libre, mais

la plupart des autres, surtout les plus communs et les plus utiles, se trouvent unis à d'autres corps. La chimie donne les moyens de les séparer ; c'est elle qui permet d'isoler le chlore ; le phosphore et les métaux usuels dont l'industrie tire chaque jour un parti avantageux.

L'étude approfondie des substances si variées qui constituent l'écorce du globe, ou l'atmosphère qui l'entoure, a fait connaître 64 corps qu'on n'a pas pu jusqu'ici décomposer, et que par suite nous devons appeler des éléments. De nouveaux perfectionnements dans les méthodes expérimentales permettront peut-être un jour de décomposer plusieurs des corps que nous regardons comme simples, et par suite le nombre des éléments pourra varier, si cette décomposition donne des corps nouveaux.

3. Analyse, synthèse. — Pour déterminer la nature des éléments qui constituent un corps composé, on peut employer deux procédés différents : l'*analyse* et la *synthèse*. Faire l'analyse d'un corps, c'est le décomposer en ses éléments ; on en fait au contraire la synthèse quand on le constitue à l'aide des substances qui doivent le former.

1° **SYNTHÈSE.** — Nous aurons un exemple de synthèse, si, dans un grand flacon plein d'oxygène, nous plongeons un morceau de soufre enflammé placé dans une petite coupelle fixée à l'extrémité d'un fil de fer. Le soufre brûle avec une belle flamme bleue en s'unissant au gaz oxygène, et, quand la combustion est terminée, nous trouvons dans le flacon, au lieu du gaz oxygène qui rallumait une allumette présentant quelques points en ignition, un autre gaz qui éteint une bougie allumée. Nous avons ainsi fait la synthèse de l'acide sulfureux, gaz à odeur vive et piquante, que l'on respire quelquefois lorsqu'on enflamme une allumette.

Nous aurons encore un exemple de synthèse en chauffant dans un ballon de verre (*fig. 2*) deux parties de cuivre en limaille et une partie de soufre. Quand le soufre entre en ébullition, il s'unit au cuivre avec dégagement de chaleur et de lumière, et, au lieu du mélange jaune rougeâtre de soufre et de cuivre nous trouvons un corps solide, noir, qui n'est autre chose que le *sulfure de cuivre*. Nous avons ainsi fait la synthèse du sulfure de cuivre.

2° **ANALYSE.** — Pour faire l'analyse d'un corps composé, nous n'avons

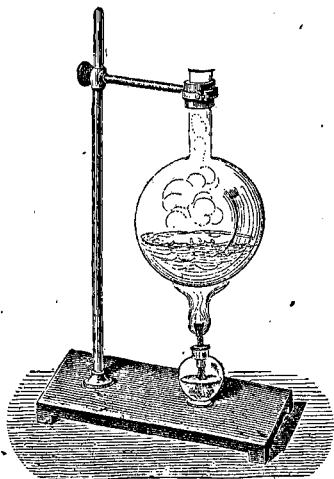


Fig. 2. — Combinaison du soufre et du cuivre.

qu'à répéter l'expérience que nous avons indiquée au § 2 : elle nous a montré l'oxyde de mercure se dédoublant, sous l'influence de la chaleur, en deux corps simples : l'oxygène et le mercure.

Si dans une analyse on recherche seulement, comme nous venons de l'indiquer, la nature des éléments du corps composé, on fait ce que l'on appelle une *analyse qualitative*.

Cette détermination est généralement insuffisante; on a le plus souvent besoin de connaître les proportions relatives des éléments qui constituent le composé :

on fait alors ce qu'on appelle une *analyse quantitative*. C'est ce que l'on réalise en décomposant l'eau par la pile.

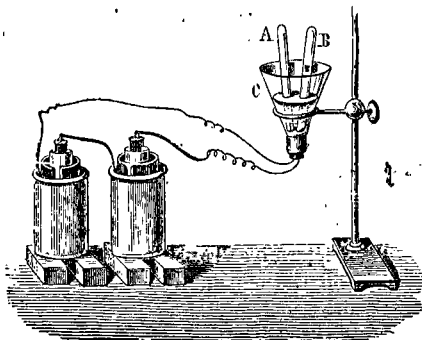


Fig. 3. — Analyse de l'eau par la pile.

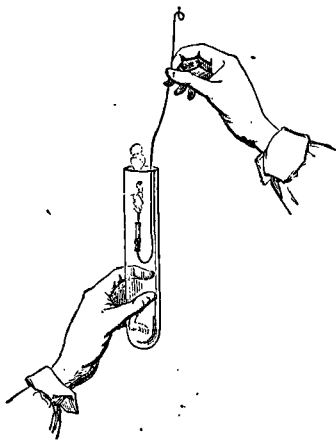


Fig. 4. — Oxygène.

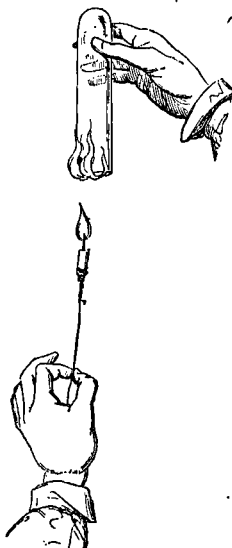


Fig. 4 bis. — Hydrogène.

L'appareil dont on se sert pour cette expérience consiste en un vase de verre C (fig. 3), dont le fond est traversé par deux lames de platine,

et que l'on remplit d'eau acidulée ; on recouvre ces lames avec de petites cloches A, B, pleines d'eau, et on les met en communication avec les pôles d'une pile. Dès que le courant passe, des bulles de gaz apparaissent autour des lames, et s'élèvent dans les cloches ; le gaz qui se dégage autour de la lame négative a un volume double de celui qui se produit autour de la lame positive : ce dernier est de l'*oxygène* ; il rallume une bougie présentant quelques points en ignition (*fig. 4*) ; l'autre est de l'*hydrogène*, qui brûle au contact de l'air et d'une bougie enflammée (*fig. 4 bis*). On est donc conduit à cette conclusion, que l'eau est formée d'*oxygène* et d'*hydrogène*, unis dans la proportion de 1 volume du premier gaz pour 2 volumes du second.

4. Corps électro-positif, corps électro-négatif. — La pile qui vient de nous servir à décomposer l'eau peut être employée à l'analyse de presque tous les corps composés. Celui des éléments qui se porte au pôle positif s'appelle corps *électro-négatif* ; celui qui se rend au pôle négatif s'appelle *électro-positif*.

Ces dénominations, que nous emploierons fréquemment, n'indiquent que des propriétés relatives : ainsi le soufre, électro-positif quand il se combine avec l'*oxygène*, est électro-négatif quand il s'unit au cuivre.

Le plus électro-négatif de tous les corps est l'*oxygène* ; viennent ensuite, d'après Berzelius, par ordre : le *Fluor*, le *Chlore*, le *Brome*, l'*Iode*, le *Soufre*, le *Sélénium*, l'*Azote*, le *Phosphore*, le *Carbone*, le *Bore*, le *Silicium*, l'*Hydrogène*, et enfin la nombreuse série des métaux.

Chacun des corps de cette liste est électro-négatif par rapport à ceux qui suivent, et électro-positif par rapport à ceux qui précèdent.

5. Objet de la chimie. — Après ces notions préliminaires, nous pouvons, en examinant quelques-uns des phénomènes par lesquels les propriétés des corps se manifestent, achever de préciser l'objet de la chimie et la distinguer de la physique.

1^{er} EXEMPLE. — Quand on chauffe du soufre dans un vase ouvert à l'air libre, il s'enflamme et brûle en répandant une odeur vive et pénétrante : le soufre s'est combiné avec un des éléments de l'air, l'*oxygène*, et a donné un gaz nouveau, l'acide sulfureux. Ce gaz conserve, même quand il est revenu à la température ordinaire, son odeur suffocante et ses propriétés caractéristiques, qui ne rappellent en rien celles du soufre. Les propriétés du corps soumis à l'expérience ont donc été remplacées par des propriétés nouvelles ; c'est le caractère des phénomènes chimiques. La *combustion* est un phénomène chimique.

Ce même soufre, chauffé dans une cornue de verre, fond et de solide devient liquide ; si on continue à chauffer, le liquide entre en ébullition et se réduit en vapeur. Ces vapeurs, reçues dans un récipient froid, s'y condensent en un corps identique au soufre employé. Les propriétés du soufre ne sont donc pas modifiées d'une manière profonde, dans ce passage à l'état liquide et à l'état de vapeur ; c'est ce qui caractérise les phé-

nomènes physiques. La *fusion*, l'*ébullition*, sont des phénomènes physiques.

2° EXEMPLE. — Quand on abandonne le fer à l'air humide, ce métal se recouvre bientôt d'une couche ocreuse appelée *rouille*, qui ne présente plus aucune des propriétés caractéristiques du fer. Si l'action se prolonge assez longtemps, tout le fer est attaqué, et le poids de la rouille formée est notablement supérieur au poids du fer. Le métal s'est combiné ici avec l'oxygène et la vapeur d'eau qui existent dans l'air, ses propriétés ont été remplacées par celles de l'oxyde : l'*oxydation* est un phénomène chimique.

Il en est tout autrement quand une tige de fer est simplement soumise à l'action de la chaleur : elle s'allonge en même temps que sa température s'élève ; mais dès qu'elle se refroidit elle se raccourcit et reprend sa longueur première, en revenant à la température initiale. Ici la modification n'est pas essentielle, il n'y a pas d'altération dans les propriétés du fer : la *dilatation* est un phénomène physique.

Nous sommes ainsi amenés à conclure que, tandis que la physique étudie les phénomènes qui peuvent produire des modifications légères dans les propriétés des corps, sans que leur constitution intime en soit altérée, la chimie s'occupe des phénomènes dans lesquels on voit les corps s'unir ou se séparer avec apparition de propriétés nouvelles ; elle étudie surtout les conditions dans lesquelles ces phénomènes se présentent, et les lois auxquelles ils sont soumis.

Les phénomènes chimiques sont en général faciles à distinguer des phénomènes physiques ; cependant ces deux sciences ont un grand nombre de points de contact, et il devient quelquefois difficile de reconnaître si un phénomène est physique ou chimique, ainsi que nous le verrons lorsque nous dissoudrons, par exemple, de l'acide sulfurique dans des quantités d'eau de plus en plus grandes.

Avant d'aborber les phénomènes chimiques, il nous faut étudier quelques phénomènes physiques, tels que les *changements d'état* et la *crystallisation*, qui fournissent d'importantes indications pour caractériser les divers corps simples ou composés.

CHANGEMENTS D'ÉTAT

6. Cohésion. — On dit qu'un corps a une grande cohésion quand on éprouve de la difficulté à le diviser.

La cohésion est grande dans les solides (tenacité, résistance à la rupture), elle est faible dans les liquides (viscosité) ; dans les gaz, la cohésion est nulle ; il y a plus, ils tendent sans cesse à occuper un plus grand volume (expansibilité).

7. Fusion. — La fusion est le passage de l'état solide à l'état liquide sous l'influence de la chaleur. Chaque corps fond à une température toujours la même, qu'on appelle sa *température de fusion*.

Pendant toute la durée de la fusion la température du corps reste invariable. Si la quantité de chaleur qu'il reçoit dans l'unité de temps augmente, sa fusion devient plus rapide, mais sa température ne change pas.

L'invariabilité de la température pendant la fusion tient à ce que toute la chaleur fournie par le foyer est employée à produire un travail, à diminuer la cohésion. La quantité de chaleur nécessaire pour fondre 1 kilog. d'un corps est appelée sa *chaleur de fusion*.

La température de fusion est un caractère spécifique important des divers corps simples ou composés.

8. Solidification. — La solidification est le passage de l'état liquide à l'état solide. Chaque corps se solidifie à une température déterminée qui est la même que celle de sa fusion.

Certains corps liquides peuvent être refroidis lentement à une température inférieure à celle de leur fusion sans qu'il y ait solidification; on dit qu'ils sont en *surfusion*. Si l'on projette dans le liquide en surfusion une parcelle du même corps à l'état solide, la solidification commence aussitôt et la température redevient identique à celle de la fusion.

Pendant toute la durée de la solidification, la température reste invariable; la chaleur qui avait été absorbée pendant la fusion se dégage pendant la solidification.

9. Dissolution. — Un solide peut passer à l'état liquide en se dissolvant dans un corps liquide; c'est ainsi que le sel ordinaire se dissout dans l'eau. L'absorption de la chaleur nécessaire pour faire passer le corps de l'état solide à l'état liquide est rendue manifeste dans la dissolution par l'abaissement de température du liquide, toutes les fois que le phénomène de la dissolution ne se complique pas de phénomènes chimiques de combinaisons. Quand le liquide a dissous du corps solide tout ce qu'il en peut dissoudre, à la température où on opère, on dit que le liquide est *saturé* (voir pour la *sursaturation* au § 564).

10. Vaporisation. — La vaporisation est le passage de l'état liquide à l'état de vapeur.

Elle prend le nom d'*évaporation* quand elle a lieu seulement par la surface libre du liquide; elle peut se produire à toute température.

La vaporisation prend le nom d'*ébullition* quand la vapeur se dégage en bulles tumultueuses qui, prenant naissance dans la masse du liquide, viennent éclater à sa surface libre.

L'ébullition d'un corps se produit toujours à la même température sous la même pression extérieure, et la température reste invariable pendant toute la durée de l'ébullition.

La *température d'ébullition d'un corps, sous une pression donnée*, est la température à laquelle la tension maxima de sa vapeur est égale à la pression extérieure.

La chaleur fournie au liquide est employée à détruire sa cohésion, à produire le travail de la transformation du liquide en vapeur.

La quantité de chaleur nécessaire pour réduire en vapeur 1 kilog. d'un liquide est ce qu'on appelle sa *chaleur de vaporisation*.

La constance de la température d'ébullition est un des caractères qui permettent de reconnaître la pureté des corps.

11. Liquéfaction. — La liquéfaction est le passage de l'état gazeux à l'état liquide. La chaleur qui avait été absorbée, pendant la vaporisation du liquide, se dégage pendant la liquéfaction de sa vapeur.

On liquéfie les vapeurs soit par un abaissement de température (acide sulfureux), soit par une augmentation de pression (acide carbonique), soit enfin en produisant simultanément une augmentation de pression et un abaissement de température (oxygène).

CRISTALLISATION

12. Corps cristallisés. Corps amorphes. — Quand un corps liquide ou gazeux passe à l'état solide, il prend, en général, si le changement d'état se fait lentement, des formes géométriques, régulières, terminées par des faces planes et parallèles deux à deux ; les formes ainsi obtenues sont ce qu'on appelle des *cristaux*. La forme géométrique n'est pas toujours apparente à l'extérieur des corps ; on la reconnaît le plus souvent dans la cassure, qui se fait, dans le sulfate de chaux (gypse), ou dans le carbonate de chaux (spath d'Islande), suivant des faces planes, appelées *faces de clivage*. On dit que le corps a une *structure cristalline*.

Quelques corps ne paraissent pas susceptibles de prendre des formes cristallines ; telles sont les résines. Ces corps sont dits *amorphes*.

Leur structure tire son nom de l'aspect qu'elle présente : ainsi on dit que la structure est *vitreuse*, quand elle rappelle celle du verre ; *fibreuse*, quand elle rappelle celle des fils de fer récemment étirés.

Les corps qui cristallisent facilement par refroidissement lent peuvent ne pas cristalliser immédiatement quand le refroidissement est très rapide, ils présentent alors la même apparence que les corps amorphes.

Mais l'état amorphe d'un corps susceptible de cristalliser est toujours instable ; il résulte d'une espèce de trempe ou refroidissement brusque, qui a fait conserver au corps plus de chaleur qu'il n'en doit retenir : aussi les molécules sont dans un état d'équilibre instable, et le corps reprend avec le temps, en perdant lentement de la chaleur, une structure cristalline. C'est ce qui arrive pour le sucre d'orge : amorphe dans les premiers moments, il devient, avec le temps, cristallin. C'est aussi ce qui arrive pour l'*acide arsénieux* (246), pour le *fer*, etc.

On peut provoquer la cristallisation d'un corps, soit par *voie sèche*, soit par *voie humide*.

13. Cristallisation par voie sèche. — Dans la cristallisation par voie sèche, on n'emploie l'intermédiaire d'aucun liquide dissolvant. Ex :

1° PAR FUSION. — On chauffe du *soufre*, par exemple, de manière à le

CRISTALLISATION.

faire passer à l'état liquide, puis on le laisse refroidir lentement jusqu'à ce que la solidification ait commencé sur la surface et sur les parois froides par l'air extérieur. Au moment où la surface est à peu près complètement solidifiée, on la perce en deux endroits et on fait écouler une des ouvertures, le soufre qui n'a pas encore pris l'état solide, dit que l'air rentre par l'autre. En enlevant ensuite la croûte superficielle, on trouve les parois tapissées de longues aiguilles d'un jaune (fig. 5). Ce mode de cristallisation réussit également bien pour le *muth* et pour la plupart des *métaux*.

2° PAR SUBLIMATION. — En volatilisant (*sublimant*) par la chaleur un corps comme l'*iode*, par exemple (fig. 6), dans une fiole à fond plat, on voit les vapeurs se condenser dans le col de la fiole ou sur ses parois froides et prendre en se solidifiant une forme cristalline. — Ce mode de cristallisation par sublimation réussit également bien avec l'*arsenic* et avec

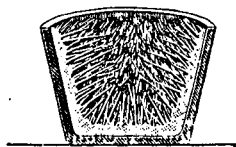


Fig. 5. — Cristallisation du soufre par fusion.

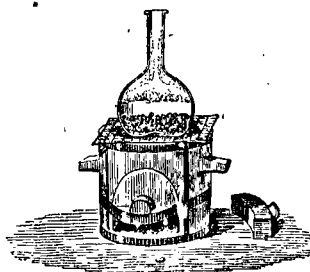


Fig. 6. — Cristallisation de l'iode par sublimation.

camphre. On l'utilise pour séparer les corps volatils des matières reuses avec lesquelles ils se trouvent mêlés dans la nature.

14. Cristallisation par voie humide. — Dans la cristallisation par voie humide, on fait dissoudre le corps à cristalliser dans un liquide qui l'abandonne ensuite par refroidissement ou évaporation. Ex. :

1° PAR DISSOLUTION ET REFROIDISSEMENT. — Ce procédé est employé pour purifier les sels qui, comme le *nitre*, l'*alun*, etc., sont beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid ; il consiste à dissoudre dans l'eau chaude une quantité de sel supérieure à celle qui peut rester en dissolution à température ordinaire, et à laisser ensuite refroidir lentement le liquide. Une partie du sel se dépose en cristaux (fig. 7) d'autant plus beaux que la cristallisation s'est faite plus lentement.

Lorsqu'on a un précipité amorphe en contact avec un liquide susceptible d'en dissoudre de petites quantités, les variations de la température ambiante suffisent souvent pour le transformer peu à peu en masse entièrement cristalline. Pour mettre en évidence l'influence des variations de température, MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont

plissent à moitié, avec le précipité et le liquide, des tubes de verre que l'on ferme ensuite à la lampe ; on les chauffe à 100° dans un appareil



Fig. 7. — Cristallisation par refroidissement ou par évaporation lente d'une dissolution saline.

capable d'en recevoir un très-grand nombre à la fois ; puis on laisse refroidir lentement jusqu'au lendemain, et on reproduit un très-grand nombre de fois ces variations de température. Si l'opération est répétée chaque jour pendant des mois, on constate, non-seulement que la matière solide, d'abord amorphe, est devenue cristalline, mais encore que les cristaux les plus petits disparaissent peu à peu, tandis que

les plus gros augmentent de volume. Par ce procédé, MM. II. Sainte-Claire Deville et Debray ont pu reproduire en beaux cristaux un grand nombre d'espèces minérales.

2° PAR DISSOLUTION ET ÉVAPORATION. — Ce procédé s'applique plus spécialement aux sels qui sont à peu près aussi solubles à froid qu'à chaud. L'évaporation lente de la liqueur placée dans un vase large. (fig. 7) détermine le dépôt du corps à l'état cristallin ; c'est ainsi que sur les bords de la mer on obtient dans les *marais salants* (705) le sel marin (chlorure de sodium) par l'évaporation d'une couche peu épaisse d'eau de mer sous l'influence de la chaleur solaire.

Quel que soit le procédé de cristallisation employé, on obtient constamment des solides terminés par

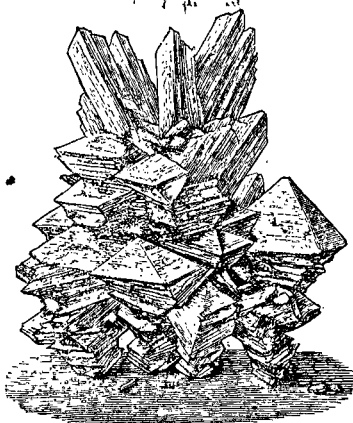


Fig. 8. — Groupe de cristaux d'alun.

des faces planes, comprenant entre elles des angles dièdres ou polyèdres saillants.

Les angles rentrants, que l'on observe dans quelques cristallisations, résultent de l'agglomération de plusieurs cristaux, comme dans la figure 8, qui représente un groupe de cristaux d'alun.

On attache une grande importance à la forme cristalline des corps, parce qu'elle constitue un des caractères spécifiques propres à faire reconnaître une substance. En effet, chaque substance, en cristallisant *dans les mêmes conditions*, affecte toujours la

même forme ou une forme du même système cristallin.

15. Systèmes cristallins. — Un système cristallin est l'ensemble des formes qui peuvent se déduire d'un même type par des facettes de modification, remplaçant, soit les dièdres, soit les sommets des angles

solides du cristal type. Ces modifications sont toujours soumises à la loi suivante, connue sous le nom de loi de symétrie :

LOI DE SYMÉTRIE. — *Toutes les fois qu'un élément géométrique de la forme type se modifie d'une certaine manière, tous les autres éléments, géométriquement et physiquement identiques, se modifient de la même manière, soit quant au nombre des facettes, soit quant à leur disposition.*

Ainsi, pour ne prendre qu'un exemple, si dans un cube d'alun (fig. 9)

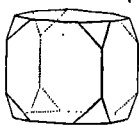


Fig. 9. — Cube modifié par les facettes de l'octaèdre.

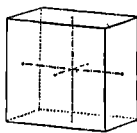


Fig. 10. — Cube (sel marin).

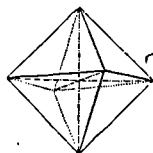


Fig. 11. — Octaèdre (alun).

un sommet d'angle solide est modifié par une facette, cette facette sera également inclinée sur les trois faces qui forment cet angle solide, parce qu'elles sont toutes trois identiques ; et tous les angles solides se modifieront aussi par une face unique, disposée de la même manière.

AXES, CENTRES. — Les cristaux ont généralement un *centre* et des *axes*. On nomme centre un point tel que toute droite qui y passe et se termine sur le cristal est divisée, en ce point, en deux parties égales. Les axes sont des lignes idéales passant par le centre, et autour desquelles les faces sont disposées symétriquement.

Il a six systèmes cristallins, qui se distinguent les uns des autres, soit par le nombre, soit par la disposition de leurs axes¹.

1° Le système *cubique* est caractérisé par l'existence de trois axes rectangulaires identiques ; ex : *sel marin* (fig. 10), *alun* (fig. 11).

2° Le système du *prisme droit à base carrée* ou système quadratique ; ex. : *oxyde d'étain* (fig. 12), est caractérisé par trois axes rectangulaires, deux identiques, le troisième différent.

3° Le système du *prisme droit à base rectangle* est caractérisé par trois axes rectangulaires non identiques ; ex. : *soufre natif* (fig. 13).

4° Le système du *prisme oblique à base rectangle*, ou système *clinorhombique*, est caractérisé par trois axes non identiques : deux obliques entre eux, et le troisième perpendiculaire au plan des deux autres ; ex. : *soufre cristallisé à 112°* (fig. 14).

5° Le système du *prisme oblique à base parallélogramme* a pour forme type un parallépipède obliquangle ; ex. : *sulfate de cuivre*, à 5 équivalents d'eau (fig. 15).

6° Le système du *prisme hexagonal droit* est caractérisé par quatre

¹ Les axes sont représentés dans les figures par des barres séparées par des points.

axes : trois identiques faisant entre eux des angles de 60° , et le quatrième perpendiculaire au plan des trois autres ; ex. : *quartz* ou *crystal de roche* (fig. 16), *spath d'Islande* (fig. 17).

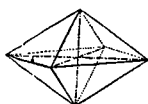


Fig. 12. — Octaèdre à base carrée (oxyde d'étain).

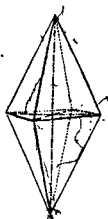


Fig. 13. — Octaèdre à base rectangle (soufre natif).

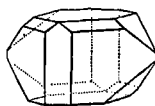


Fig. 14. — Prisme oblique à base rectangle (soufre cristallisé vers 112°).

Remarque. — Un cristal n'a pas d'ordinaire toutes ses faces également développées; souvent même, lorsqu'il est adhérent à des cristaux voisins, il n'a qu'une partie de ses faces libres; il faut alors, pour déterminer son système cristallin, avoir recours à un élément qui reste toujours constant : *l'inclinaison des faces les unes sur les autres.*

Ainsi on pourrait reconnaître, à l'inspection d'un seul angle solide d'un cristal, que ce cristal est du système cubique, si une facette modi-



Fig. 15. — Prisme oblique à base parallélogramme (sulfate de cuivre).



Fig. 16. — Prisme hexagonal (quartz).

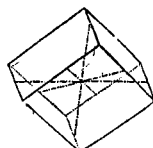


Fig. 17. — Rhomboèdre (spath d'Islande).

fiant l'angle solide, supposé trirectangle, est également inclinée sur les trois faces qui y aboutissent; qu'il est du système quadratique, si la facette est également inclinée sur deux seulement des faces de l'angle solide trirectangle; du système rectangulaire, si elle est inégalement inclinée sur les trois faces. C'est toujours à la mesure des *angles dièdres* d'un cristal qu'on devra avoir recours pour déterminer le système auquel il appartient.

16. Dimorphisme. — De ce qu'un corps prend toujours une forme du même système, quand la cristallisation se fait dans des circonstances identiques, il n'en résulte pas qu'il doive en être encore de même lorsqu'il est placé dans des conditions différentes. L'expérience prouve, en

effet, que certains corps possèdent la propriété de pouvoir, *lorsqu'on les place dans des conditions différentes*, cristalliser dans deux systèmes ayant des axes différents, c'est-à-dire sous deux formes *incompatibles, quoique étant aux limites des systèmes voisins* (Pasteur). Cette propriété constitue le dimorphisme, et les corps qui la possèdent sont appelés des corps dimorphes. Ainsi le soufre, dissous dans le sulfure de carbone, donne, par évaporation à froid, des octaèdres droits (*fig. 13*) à base rectangle ; le soufre, fondu dans un creuset, cristallise, au moment de sa solidification, vers 112 degrés, en prismes obliques (*fig. 14*).

Le carbonate de chaux nous fournit un second exemple de dimorphisme : à froid, il cristallise en rhomboèdres, forme appartenant au sixième système ; à la température de 100°, il cristallise, comme l'a montré M. G. Rose, en prismes du troisième système.

Le *spath d'Islande* et l'*arragonite* sont du carbonate de chaux, cristallisé naturellement, sous ces deux formes incompatibles.

On appelle *polymorphes* les substances, très-rares d'ailleurs, qui, comme le bioxyde de titane, cristallisent dans plus de deux systèmes.

17. Isomorphisme. — On appelle *isomorphes* les corps qui, cristallisant dans un même système, jouissent en outre de la propriété de pouvoir exister en proportion variable dans un même cristal.

Si on mélange deux dissolutions, l'une d'alun de chrome, l'autre d'alun ordinaire, on obtient des cristaux, tous d'aspect identique, et qui contiennent à la fois de l'alun de chrome et de l'alun de potasse en proportions non définies, et dépendant seulement de la proportion des deux corps dans la dissolution. L'alun de potasse et l'alun de chrome sont donc isomorphes.

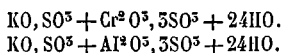
Si l'on porte un cristal d'alun de chrome dans une dissolution saturée d'alun ordinaire, le cristal continue à s'accroître comme s'il était dans sa propre dissolution, et le noyau violet se recouvre d'une enveloppe incolore. Reporté dans la dissolution d'alun de chrome, il s'accroît encore, et à la couche incolore succède une nouvelle couche colorée.

Au contraire, si l'on porte un cristal d'alun dans une dissolution de sel marin, il cesse de s'accroître, bien que le sel marin cristallise comme l'alun, dans le système cubique ; et le sel marin se dépose en petits cristaux, tant sur les faces de l'alun que sur les parois du vase.

En mélangeant une dissolution d'alun et une dissolution de sel marin, on obtient deux sortes de cristaux : les uns octaédriques (*fig. 11*), ne contenant que de l'alun ; les autres cubiques (*fig. 10*), ne contenant que du chlorure de sodium ; c'est que l'identité du système cristallin ne suffit pas, à elle seule, pour déterminer l'isomorphisme de deux substances, et qu'il faut encore, ainsi que l'a montré Mitscherlich, que ces deux substances aient des *constitutions chimiques semblables*.

Les aluns qui sont isomorphes ont des constitutions chimiques semblables ; en effet, l'alun de potasse est un sulfate double d'alumine et

de potasse dont la formule est tout à fait semblable à celle de l'alun de chrome, qui est un sulfate double de chrome et de potasse :



Les carbonates de chaux, de magnésie, de fer, de manganèse, qui sont isomorphes, ont la même composition chimique :



les phosphates et les arséniate isomorphes ont aussi des compositions chimiques semblables.

L'observation de cette analogie de composition nous sera très-utile pour établir la constitution d'un certain nombre de corps composés et pour déterminer leur équivalent, puisque de l'isomorphisme de deux substances on peut déduire l'analogie de leur constitution chimique. Cette relation constante entre la forme et la composition explique l'importance qu'on attache à l'isomorphisme, aussi bien en chimie qu'en minéralogie.

COMBINAISONS

18. Combinaison. — On dit que deux corps se combinent quand ils s'unissent de manière à en former un troisième qui diffère, par quelques propriétés, des éléments qui ont servi à le former. Nous trouvons tous les caractères d'une combinaison dans la synthèse que nous avons faite du sulfure de cuivre (**3**); le soufre et le cuivre se sont combinés pour donner du sulfure de cuivre, qui ne présente ni les propriétés du soufre ni celle du cuivre employés.

La synthèse de l'eau peut nous donner un nouvel exemple de combinaison ; introduisons dans un tube de verre à parois épaisses et reposant sur le mercure (*fig.* 18) un certain volume d'oxygène et un volume double d'hydrogène; puis, faisons passer dans ce mélange une étincelle électrique; une vive lumière se produit dans toute la masse gazeuse, et des gouttelettes d'eau mouillent le tube. Les deux gaz ont formé, en se combinant, un composé, l'eau, qui ne rappelle ni les propriétés du gaz oxygène, ni celles du gaz hydrogène, que nous avons énoncées au § **3**.

NÉCESSITÉ DU CONTACT. — La combinaison ne s'effectue que lorsqu'il y a contact intime des corps différents que l'on met en présence. Tant que les molécules sont séparées par une distance appréciable, quelque petite qu'elle soit d'ailleurs, aucune combinaison ne se produit. Ainsi plaçons sur une lame de verre une goutte d'acide sulfurique, et à côté une goutte d'eau de baryte: tant qu'il y a entre les deux gouttes incolores une distance appréciable, soit à l'œil, soit seulement à l'aide des instruments d'optique les plus délicats, la combinaison ne se fait pas; elle se produit

dès qu'il y a contact, et on le reconnaît à la formation d'un *précipité* blanc, qui trouble le liquide.

On facilite la combinaison en augmentant les points de contact des corps. Dans ce but, avant de faire réagir deux corps solides l'un sur l'autre, comme le sel ammoniac et la chaux (200), on a la précaution de les réduire en poudre très-fine; ces deux poudres, broyées ensemble, dégagent immédiatement un gaz à odeur vive qui provoque les larmes.

C'est encore parce qu'à l'état de division extrême il se trouve en contact intime avec l'oxygène de l'air, que le fer *réduit*, suspendu au pôle d'un aimant, prend feu à l'approche d'une allumette et brûle comme de l'amadou.

19. Distinction entre un mélange et une combinaison. — Il est facile d'établir, d'après ce qui précède, une distinction entre un mélange et une combinaison. Dans un *mélange*, les propriétés des éléments se conservent; dans une *combinaison*, elles sont remplacées par des propriétés nouvelles. On peut d'ailleurs, dans un mélange, reconnaître les éléments à l'aide du microscope, ou les séparer par des dissolvants appropriés; dans une combinaison, au contraire, on n'observe qu'un corps homogène dans toutes ses parties.

Ainsi, lorsque nous avons mis en contact de la fleur de soufre et de la limaille de cuivre, nous aurions pu, en les mêlant intimement, obtenir une poudre de couleur en apparence homogène; mais il eût toujours été possible de distinguer au microscope les grains de soufre de ceux de cuivre: en jetant le mélange dans l'eau, on aurait vu le cuivre, plus dense, se déposer au fond du vase, tandis que le soufre serait resté en suspension. En renouvelant plusieurs fois cette eau, on aurait séparé tout le soufre.

Il n'en est plus de même quand, après avoir chauffé le mélange, on a déterminé la production du sulfure de cuivre; aucun dissolvant ne peut séparer le soufre du cuivre, et au microscope on constate la parfaite homogénéité de toute la masse.

Prenons encore la poudre de guerre, mélange de salpêtre, de soufre

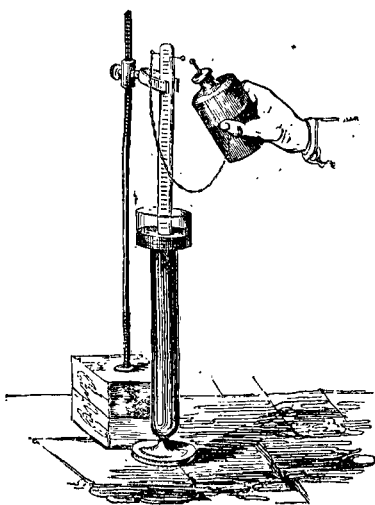


Fig. 18. — Combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène par l'étincelle électrique.

et de charbon ; on peut la regarder comme un type des mélanges bien faits (une bonne poudre reçoit, dans le procédé de préparation le plus communément employé, environ trente mille coups de pilon). Elle a l'apparence d'un corps parfaitement homogène ; cependant de l'eau, versée sur cette poudre, lui enlève le salpêtre et laisse pour résidu un mélange de soufre et de charbon. En lavant ce résidu avec du sulfure de carbone, on dissout le soufre et il ne reste que du charbon. Rien de pareil ne se produit quand il s'agit d'une combinaison.

20. Affinité. — On définit quelquefois l'affinité comme une *force qui détermine les combinaisons*¹.

On dit que deux corps ont beaucoup d'affinité quand ils se combinent avec un grand dégagement de chaleur, et qu'ils ont peu d'affinité lorsque ce dégagement de chaleur est faible ou nul, et à plus forte raison lorsque ces corps ne se combinent qu'en absorbant de la chaleur.

Dire que le soufre et le cuivre ont beaucoup d'affinité l'un pour l'autre, c'est exprimer ce fait, que le cuivre et le soufre se combinent avec un grand dégagement de chaleur. Dire que le cuivre et l'argent ont peu d'affinité revient à dire que ces deux corps dégagent très-peu de chaleur en se combinant.

A cette notion vague on substitue aujourd'hui une notion plus précise, celle des quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans les combinaisons : les phénomènes thermiques qui accompagnent les réactions sont en effet susceptibles d'être mesurés par le thermomètre.

La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques et physiques (combinaisons ou décompositions, changements d'état physique) accomplis dans cette réaction².

La mesure de ces quantités de chaleur a permis de distinguer :

- 1° Les combinaisons qui se produisent avec dégagement de chaleur.
- 2° Les combinaisons qui se produisent avec absorption de chaleur.

21. Combinaisons qui se produisent avec dégagement de chaleur. — Si l'on verse dans un flacon plein de chlore (*fig. 19*) de l'arsenic en poudre fine, il y a inflammation de chaque parcelle d'arsenic qui tombe dans le flacon. Un dégagement de chaleur non moins grand s'observe journellement dans la combustion du bois, du charbon

¹ On définissait autrefois l'affinité et la cohésion comme des forces antagonistes, la première s'opposant à la combinaison, tandis que la seconde tendrait à la déterminer ; suivant que l'une ou l'autre l'emporterait, il y aurait ou il n'y aurait pas combinaison. La première serait une force qui maintiendrait réunies les molécules similaires d'un corps ; la seconde tendrait à réunir ou à maintenir réunies les molécules des corps différents. L'introduction de pareilles forces a l'inconvénient de faire croire que nous connaissons les causes réelles qui font que certains corps s'unissent, tandis que d'autres ne s'unissent pas (M. H. Sainte-Claire Deville).

² Les déterminations de ces quantités de chaleur, faites d'abord par Dulong, par Hess, par Andrews, par MM. Fabre et Silbermann, se sont beaucoup multipliées dans ces dernières années, grâce aux travaux de divers chimistes et en particulier à ceux de M. Thomsen et à ceux de M. Berthelot.

ou du gaz d'éclairage. Nous l'avons également constaté dans la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, dans celle du soufre et du cuivre.

En général, quand on combine *directement* deux corps simples, on observe que, pendant la combinaison, il se dégage des quantités de chaleur assez considérables pour que des phénomènes calorifiques, lumineux ou mécaniques; accusent une élévation de température plus ou moins grande. Si ces phénomènes ne paraissent pas se produire, c'est qu'ils échappent par leur petitesse aux évaluations que nos instruments de mesure peuvent donner dans les conditions où la combinaison se produit. C'est ainsi que le chlore et l'hydrogène, se combinant sous l'influence des rayons solaires, produisent en même temps une chaleur intense, une vive lumière et enfin une action mécanique ou l'explosion et la rupture du vase qui contenait les deux gaz. Ce même mélange, exposé à la lumière diffuse, se combine sans qu'aucun de ces phénomènes se manifeste, parce que la chaleur développée est absorbée par les corps voisins au fur et à mesure qu'elle se dégage.



Fig. 19. — Combustion de l'arsenic dans le chlore.

La chaleur dégagée dans ces réactions peut toujours être mesurée, quand on se place dans des conditions convenables. Ainsi, il résulte des mesures calorimétriques que :

1 gr. d'hydrogène et 35^{gr},5 de chlore, en se combinant pour former 36^{gr},5 de gaz acide chlorhydrique, dégagent 22,000 calories ¹.

La *chaleur de combinaison* du gaz acide chlorhydrique est donc 22,000 calories.

La décomposition de ces corps exige qu'on leur restitue, pour les transformer de nouveau en leurs éléments, une quantité de chaleur précisément égale à la chaleur dégagée au moment de leur formation : la décomposition se fait donc avec absorption de chaleur.

22. Combinaisons qui se produisent avec absorption de chaleur. Corps explosifs. — Il existe des corps dont la décomposition s'effectue avec dégagement de chaleur. Ainsi, au moment où l'iodure

¹ La *calorie* ou unité de chaleur est la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer 1 gr. d'eau de la température de 0° à la température de 1°. Par conséquent, dire que 1 gr. d'hydrogène dégage en se combinant au chlore 22,000 calories revient à dire qu'il dégage assez de chaleur pour échauffer 220 gr. d'eau de 0° à 100°.

d'azote se décompose en iode et en azote par le simple frottement d'une barbe de plume, l'iode et l'azote qui se dégagent de la combinaison sont portés à la température du rouge. Il en résulte que l'iode et l'azote avaient dû absorber, au moment de leur combinaison, une quantité de chaleur précisément égale à celle qui s'est dégagée au moment de leur décomposition.

Ainsi, tandis que le chlore et l'hydrogène se combinent en produisant de la chaleur, l'iode et l'azote absorbent, au contraire, au moment de leur combinaison, de la chaleur qui se dégagera au moment de leur décomposition.

Ces derniers corps sont appelés *corps explosifs*, et on a généralisé cette expression en l'étendant à des corps qui, comme le protoxyde d'azote, se décomposent avec production de chaleur, mais sans explosion sensible.

Ces composés ne se forment pas, en général, directement, par union des composants supposés libres; leur production est corrélative de celle d'autres composés se formant en dégagant de la chaleur; de sorte que la réaction totale est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

C'est ainsi que la formation du chlorure d'azote par l'action du chlore sur le chlorhydrate d'ammoniaque (396) est corrélative de la formation simultanée de l'acide chlorhydrique (composé direct se produisant avec dégagement de chaleur). La chaleur absorbée dans la combinaison du chlore avec l'azote a été fournie par la combinaison du chlore avec l'hydrogène, combinaison qui dégage beaucoup plus de chaleur que n'en exige la formation du chlorure d'azote produit simultanément¹.

ÉTAT NAISSANT. — Cette formation du chlorure d'azote (corps explosif), due à l'absorption d'une partie de la chaleur dégagée dans une combinaison produite simultanément, était autrefois attribuée à un état particulier, inconnu, appelé *état naissant* de l'azote sortant de l'ammoniaque. La formation des divers corps explosifs, que l'on attribuait à l'*état naissant* de leurs éléments, s'explique comme la formation du chlorure d'azote, c'est-à-dire par l'absorption d'une partie de la chaleur fournie par une autre réaction accomplie simultanément.

22 bis. Analogie de la combinaison et de la décomposition chimique avec les changements d'état physique. — Le dégagement ou l'absorption de chaleur qui se produit au moment de la combinaison ou

¹ Les déterminations calorimétriques des quantités de chaleur dégagées dans les réactions conduisent aux conclusions suivantes :

1° Une réaction chimique n'est possible qu'à la condition que la somme algébrique des quantités de chaleur simultanément dégagées sera positive.

2° Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère (chaleur, électricité, lumière) tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.

Ce principe, désigné sous le nom de *principe du travail maximum*, que M. Berthelot a conclu de l'étude calorimétrique des phénomènes de combinaison et de décomposition, permettra, lorsque les déterminations fondamentales seront assez nombreuses, de prévoir les réactions qui devront s'effectuer dans des conditions bien définies.

de la décomposition des corps est assimilable à celui qui se produit dans les changements d'état physiques (solidification ou fusion, vaporisation ou liquéfaction) La combinaison et la décomposition doivent donc être rapprochées des changements d'état physique.

23. Action de la chaleur, de l'électricité et de la lumière, pour déterminer les combinaisons. — On facilite dans beaucoup de cas la combinaison des corps en les amenant à l'état liquide soit par *fusion*, soit par *dissolution*. C'est ce qu'avaient observé les alchimistes, ainsi que le constate leur axiome : *corpora non agunt, nisi soluta*.

Mais en déterminant la fusion d'un corps on ne se borne pas à faciliter son contact avec un autre corps, on lui fournit en même temps de la chaleur qui favorise la combinaison.

Il en est de même quand on dissout un solide dans un liquide : ses molécules se disséminent dans toute la masse de ce liquide, et peuvent plus facilement arriver en contact intime avec les molécules d'un autre corps : aussi se combinent-elles plus facilement. C'est ainsi que l'acide tartrique et le bicarbonate de soude, qui en poudre sèche peuvent être mélangés sans qu'il y ait d'action, réagissent très-vivement l'un sur l'autre dès qu'ils sont dissous dans l'eau.

Mais la dissolution n'a pas seulement pour résultat d'amener en contact les molécules différentes ; on reconnaît en effet que les corps, en se dissolvant, absorbent une certaine quantité de chaleur souvent considérable. Cette chaleur, absorbée par un corps, facilite quelquefois sa combinaison avec un autre corps : elle peut même déterminer la combinaison de corps qui, ayant besoin d'absorber de la chaleur pour s'unir, ne se combinent pas directement lorsqu'ils sont libres.

Pour provoquer la combinaison, il suffit souvent de l'intervention momentanée de la chaleur, de l'électricité ou de la lumière. La combinaison, une fois commencée, se continue d'elle-même, et la quantité de chaleur fournie par l'agent étranger qui provoque la combinaison n'est qu'une fraction très-faible de la quantité de chaleur que la combinaison dégage en s'accomplissant. Exemples :

1° COMBINAISON DE L'OXYGÈNE ET DE L'HYDROGÈNE. — L'oxygène et l'hydrogène mélangés ne se combinent pas à la température ordinaire, mais ils se combinent sous l'influence de la chaleur ou de l'électricité.

Action de la chaleur. — Il suffit de chauffer le mélange à 500° environ pour déterminer la combinaison ; à l'action de la chaleur se rattache l'effet produit par la compression brusque ou par la condensation dans les corps poreux.

Compression brusque. — Si l'on comprime brusquement dans un *brûquet à air* (fig. 20) un mélange d'oxygène et d'hydrogène, les deux gaz se combinent avec chaleur et lumière. La combinaison est bien due ici à la chaleur dégagée par la compression brusque, car si, comme l'a fait Aimé, on descend le mélange, dans un vase compressible, à une grande

profondeur dans la mer, de manière à lui faire supporter une énorme pression, il n'y a pas combinaison : la chaleur dégagée dans la compression lente est absorbée par l'enveloppe au fur et à mesure qu'elle se produit ; par suite, les gaz ne s'échauffent pas, et il n'y a pas de combinaison.

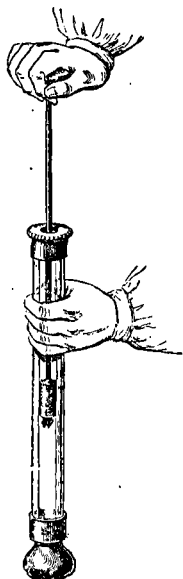


Fig. 20. — Combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène par compression brusque.

Condensation par les corps poreux. — Si l'on fait pénétrer de l'éponge de platine, fixée à l'extrémité d'un fil métallique, dans une éprouvette contenant un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène (fig. 21), on voit l'éponge devenir incandescente, grâce à la chaleur dégagée par la condensation et la combinaison des gaz dans ses pores ; bientôt les deux gaz se combinent avec détonation. L'action de la mousse de platine doit ici être attribuée à l'influence de la chaleur dégagée par la condensation des gaz dans ses pores et de la pression qui en résulte pour les gaz condensés.

Action de l'électricité. — L'étincelle électrique passant dans un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène en détermine la combinaison, l'effet peut être attribué à la température élevée produite par l'étincelle sur son passage.

2° COMBINAISON DU CHLORE ET DE L'HYDROGÈNE. — La combinaison du chlore avec l'hydrogène peut être déterminée, comme celle de l'oxygène et de l'hydrogène, par une élévation convenable de température ou par le passage d'une étincelle électrique.

Elle peut, de plus, être déterminée par l'action de la lumière.

Action de la lumière. — En effet, ces deux gaz, qui n'ont pas d'action l'un sur l'autre dans l'obscurité, se combinent lentement à la lumière diffuse et instantanément à la lumière solaire directe ou à la lumière produite par la combustion du magnésium.

24. Action de la chaleur, de l'électricité et de la lumière, pour décomposer les corps. — La lumière détermine dans beaucoup de cas la décomposition des corps. Le daguerréotype et la photographie sont fondés sur ce fait que la lumière décompose certains sels d'argent (chlorure, bromure ou iodure).

Les courants électriques sont des agents de décomposition très puissants. La galvanoplastie, la dorure et l'argenture, sont des applications de cette propriété.

Si l'étincelle électrique détermine la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, une longue série d'étincelles décompose le gaz ammoniac.

On observe constamment que la chaleur peut décomposer les corps en leur restituant la chaleur qu'ils avaient dégagée au moment de la combinaison. C'est ainsi que l'oxyde de mercure qui se forme quand le mercure est chauffé, au contact de l'air, à 350°, se décompose et reproduit du mercure et de l'oxygène, quand on le chauffe au rouge sombre. A une température suffisamment élevée, les corps composés sont en général ramenés à leurs éléments.

La combinaison des corps est souvent limitée, à une température donnée, par la décomposition inverse; c'est ce que nous allons reconnaître en étudiant les *phénomènes de dissociation*.

25. Dissociation. — Lorsqu'on chauffe de la vapeur d'eau à 1000°, par exemple, dans un espace vide, elle se décompose partiellement en oxygène et en hydrogène; mais cette décomposition est limitée, elle cesse dès que la tension du mélange d'oxygène et d'hydrogène a acquis une certaine valeur f . Si on élève la température à 1200°, la décomposition partielle augmente, une plus grande portion d'oxygène et d'hydrogène se trouve mise en liberté, mais cette proportion est encore limitée, elle s'arrête quand la tension du mélange a acquis une valeur f' , supérieure à f . Si, après avoir passé de la température de 1000° à celle de 1200°, on redescend de nouveau à 1000°, une partie des gaz oxygène et hydrogène mis en liberté pendant l'échauffement se recombine pendant le refroidissement, de telle manière que la tension f' (correspondant à 1200°) de ce mélange redevenue égale à f , tension correspondant à 1000°. Ainsi, en même temps que la température T , à laquelle on porte la vapeur d'eau, s'élève ou s'abaisse, la tension f des gaz oxygène et hydrogène, provenant de la décomposition de cette eau, est toujours limitée et constante pour une même température, mais croît ou décroît avec cette température; elle est, d'ailleurs, indépendante de la proportion de la vapeur d'eau décomposée.

C'est à ce mode de décomposition partielle, limitée par le phénomène inverse de combinaison partielle à la même température, que M. H. Sainte-Claire Deville, qui l'a découverte, a donné le nom de *dissociation*. La tension f des gaz provenant de la dissociation à une température déterminée T a été appelée *tension de dissociation* pour cette température T . Cette tension croît rapidement quand la température s'élève, exactement comme la tension maximum de la vapeur émise par un liquide dans un espace limité.

Les phénomènes de dissociation, constatés d'abord sur la vapeur d'eau par M. H. Sainte-Claire-Deville, ont été ensuite généralisés par lui en étudiant la dissociation de l'acide carbonique (134), de l'oxyde de

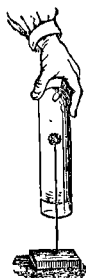


Fig. 21.—Combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène par la mousse de platine.

carbone, de l'acide sulfureux (270), de l'acide chlorhydrique (367), etc. La dissociation est en effet un mode très-général de décomposition des corps. Quant à la valeur exacte de la tension de dissociation d'un corps, sa mesure présentait, dans les premières expériences de M. H. Sainte-Claire Deville sur la vapeur d'eau, des difficultés spéciales qui ne se rencontrent pas dans les expériences suivantes dues à M. Debray et à M. Isambert, et que nous citerons comme exemples.

M. H. Debray, en chauffant à 860° du carbonate de chaux dans un espace vide, a constaté que le carbonate se décompose partiellement en chaux vive et en gaz acide carbonique, et que la décomposition s'arrête lorsque l'acide carbonique, mis en liberté, exerce sur le carbonate non décomposé une pression de 85 millimètres. Si on enlève, à l'aide d'une machine pneumatique, une partie de l'acide carbonique, la décomposition recommence; elle s'arrête de nouveau quand la tension du gaz a repris la valeur de 85 millimètres, constante pour cette température. Si on porte le carbonate de chaux à 1040°, une plus grande quantité de carbonate est décomposée, mais la décomposition est encore limitée; elle cesse dès que le gaz acide carbonique mis en liberté a acquis une tension de 520 millimètres. Si on laisse ensuite la température s'abaisser lentement, l'acide carbonique se recombine avec la chaux, et le vide se fait dans l'appareil. La tension de dissociation du carbonate de chaux est, d'ailleurs, indépendante de l'état de décomposition plus ou moins avancée du carbonate; car, si on chauffe de la chaux vive avec une quantité d'acide carbonique beaucoup inférieure à celle qui serait nécessaire pour saturer la chaux, on constate toujours qu'à 860° la tension du gaz qui reste libre devient constante et égale à 85 millimètres, et qu'elle augmente et devient égale à 520 millimètres pour la température de 1040°.

La tension de dissociation croît donc bien avec la température, et la valeur de cette tension a pu être déterminée pour plusieurs températures avec un corps donnant dans sa dissociation un gaz et un corps solide.

Pour trouver la loi suivant laquelle varient les tensions de dissociation, M. Isambert a étudié la dissociation des composés définis que l'on obtient en faisant absorber le gaz ammoniac sec par divers chlorures métalliques et entre autres par le chlorure d'argent. Ces corps se dissocient, en donnant un corps solide et un gaz, à des températures peu élevées et par suite faciles à obtenir et à maintenir constantes. En déterminant la tension de dissociation pour un grand nombre de températures différant entre elles d'un très-petit nombre de degrés, M. Isambert a constaté que les tensions de dissociation croissent d'une manière continue et très-rapide, et qu'elles peuvent être représentées graphiquement par une courbe semblable à celle des tensions de la vapeur d'eau.

Les expériences récentes de MM. L. Troost et P. Hautefeuille montrent que, pour certains corps, après avoir augmenté quand la température s'élève, la tension de dissociation passe par un maximum et décroît en-

suite, si la température continue à s'élever. C'est ce qui arrive pour le sesquichlorure de silicium qui, chauffé, se dissocie à partir de 300° environ. Sa tension de dissociation croît rapidement quand la température s'élève, elle est déjà très-grande au rouge sombre et le corps est presque entièrement décomposé vers 800°; or ce corps prend naissance quand on fait passer du bichlorure de silicium sur du silicium chauffé à 1300° environ, et le sesquichlorure, formé à cette haute température, se décompose partiellement en passant dans les parties du tube qui sont seulement au rouge sombre. La tension de dissociation de certains corps est donc plus grande au rouge sombre qu'au rouge blanc, et ces corps sont susceptibles de se produire et par suite d'exister à une température supérieure aussi bien qu'à une température inférieure à celle qui peut déterminer leur décomposition.

26. Allotropie. — Un même corps se présente quelquefois sous des aspects et avec des propriétés physiques et chimiques différentes. Ainsi le phosphore se trouve dans le commerce, soit en masses translucides (phosphore ordinaire), solubles dans le sulfure de carbone, soit en masses rouges (phosphore rouge), insolubles dans le sulfure de carbone. Le carbone se présente de même à l'état de diamant, de graphite et de charbon amorphe. Ces différents états d'un même corps simple sont appelés ses *états allotropiques*.

Les corps simples ne sont pas seuls susceptibles de se présenter ainsi sous plusieurs états; certains corps composés jouissent de la même propriété; on dit alors qu'ils se présentent sous plusieurs *états isomériques*.

Le passage d'un état allotropique ou d'un état isomérique à un autre est toujours accompagné d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. C'est ainsi que le phosphore perd de la chaleur en passant de l'état de phosphore translucide à l'état de phosphore rouge. L'acide cyanique liquide se transforme en cyamélide solide (**450** et **452**) en dégageant de la chaleur et de la lumière avec de véritables détonations. La chaleur ainsi perdue dans le passage d'un état à un autre devra être restituée au corps lorsqu'on voudra opérer le passage inverse.

TENSION DE TRANSFORMATION. — La transformation allotropique ou isomérique d'un corps volatil est, dans les cas les plus simples qui ont été jusqu'ici les seuls étudiés, soumise à des lois analogues à celle de la vaporisation. Ce changement d'état comme la vaporisation d'un liquide ou la condensation d'une vapeur correspond à une modification de propriétés sans variations de composition; il est comme ces derniers limité à chaque température par une tension constante de vapeur. C'est cette tension constante limitant le phénomène chimique de la transformation allotropique ou isomérique, comme la tension maximum d'une vapeur limite le phénomène physique de la vaporisation, que MM. Troost et Hautefeuille appellent *tension de transformation*.

Le phosphore ordinaire soumis à l'action prolongée de la chaleur se transforme en phosphore rouge. Une partie du phosphore rouge ainsi produit résulte de la transformation du phosphore ordinaire resté liquide, et cette transformation est de tout point comparable à celle de l'acide cyanique liquide en cyamélide solide (**450**). Une autre partie du phosphore rouge résulte de la

transformation lente de la vapeur émise par le phosphore dans les premiers moments de l'expérience. Cette vapeur a d'abord pris la tension maximum correspondant à la température à laquelle on opère ; mais, comme elle se transforme peu à peu, la tension diminue pour atteindre une nouvelle valeur minimum constante qui est sa tension de transformation à cette même température. Ainsi à 360° la tension maximum de la vapeur de phosphore est 3^{atm},2, sa tension de transformation est 0^{atm},12 ; à 440° la première est 7^{atm},5, la seconde 1^{atm},75. Cette distinction établie par MM. Troost et Hautefeuille, entre la tension maximum d'une vapeur et sa tension de transformation, permet de comprendre le phénomène complexe présenté par une substance qui, à une même température, peut se vaporiser et se transformer. On a d'abord, pendant un temps plus ou moins long, une tension maximum de vapeur limitant le phénomène physique de la vaporisation, puis finalement une tension minimum limitant le phénomène chimique de la transformation allotropique.

LOIS DES COMBINAISONS

27. Loi des poids. — LE POIDS D'UN COMPOSÉ EST ÉGAL À LA SOMME DES POIDS DES COMPOSANTS. — L'évidence de cette loi n'est bien comprise que depuis que Lavoisier, en introduisant l'usage de la balance dans les laboratoires, a doté les chimistes d'une méthode vraiment scientifique, qui leur permet de suivre les corps dans les diverses modifications qu'ils éprouvent soit en s'unissant, soit en se séparant, et de vérifier ainsi ce principe fondamental de la chimie : « Rien ne se perd, rien ne se crée. »

Si le fer qui se rouille à l'air humide augmente de poids, c'est qu'il s'est combiné avec l'oxygène et la vapeur d'eau qui existaient dans l'air ; et le poids de la rouille obtenue est égal à la somme des poids du fer, de l'oxygène et de la vapeur d'eau qui sont entrés en combinaison.

Le charbon qui brûle dans nos foyers semble s'annihiler, mais en réalité il s'est uni à l'oxygène de l'air et a formé avec lui un produit, l'acide carbonique, gaz incolore qui se mêle à l'air, et dont le poids est égal à la somme des poids de l'oxygène et du charbon combinés.

28. Loi des proportions définies ou loi de Proust. — DEUX CORPS, POUR FORMER UN MÊME COMPOSÉ, SE COMBINENT TOUJOURS DANS DES PROPORTIONS INVARIABLES. — Ex. : Dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène, on fait passer une étincelle électrique (*fig.* 18), les deux gaz se combinent dans le rapport de 2 vol. d'hydrogène pour 1 vol. d'oxygène.

Si l'on a mis un excès de l'un de ces deux gaz, cet excès reste libre : ainsi, quand on mélange 2 vol. d'hydrogène avec 2 vol. d'oxygène, on trouve, après le passage de l'étincelle, un résidu de 1 vol. d'oxygène ; si on avait mêlé 3 vol. d'hydrogène avec 1 vol. d'oxygène, le résidu gazeux eût été formé de 1 vol. d'hydrogène.

Nous arriverons au même résultat, si, au lieu de considérer les volumes, nous considérons les poids ; l'expérience prouve que 1 gr. d'hydrogène se combine toujours avec 8 gr. d'oxygène pour former de l'eau. Si on mêle 1 gr. d'hydrogène avec 9 gr. d'oxygène, il y aura après la combinaison un

résidu formé de 1 gr. d'oxygène ; dans le cas où on aurait mêlé 2 gr. d'hydrogène avec 8 gr. d'oxygène, le résidu eût été 1 gr. d'hydrogène.

On peut multiplier beaucoup les exemples. Ainsi le chlore et l'hydrogène se combinent toujours à volumes égaux ; l'acide chlorhydrique, qui résulte de cette combinaison, contient toujours 1 gr. d'hydrogène pour 35^{gr},5 de chlore. De même, 8 gr. d'oxygène s'unissent avec 39 gr. de potassium pour former la potasse, avec 23 gr. de sodium pour former la soude, avec 33 gr. de zinc pour former l'oxyde de zinc.

29. Loi des proportions multiples ou des rapports simples ou loi de Dalton. — Deux corps peuvent, en se combinant en diverses proportions, former plusieurs corps différents. Dalton a montré en 1807 que ces combinaisons obéissent à la loi suivante :

IL Y A TOUJOURS UN RAPPORT SIMPLE ENTRE LES DIFFÉRENTES QUANTITÉS DE L'UN DES CORPS QUI SE COMBINENT AVEC UN MÊME POIDS DE L'AUTRE.

Prenons pour exemple les composés de l'azote :

14 gr. d'azote peuvent se combiner avec	8 gr. d'oxygène.
44 — — — — —	avec 16 — —
14 — — — — —	avec 24 — —
14 — — — — —	avec 32 — —
14 — — — — —	avec 40 — —

Les différents poids d'oxygène qui se combinent avec un même poids d'azote sont entre eux comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5.

En étudiant les combinaisons oxygénées du manganèse, on trouve cinq composés qui pour une même quantité, 27^{gr},5 de manganèse, contiennent 8, 12, 16, 24, 28 grammes d'oxygène ; poids qui sont entre eux comme 1, 3/2, 2, 5, 7/2.

27 ^{gr} ,5 de manganèse forment un premier composé avec	8 gr. d'oxygène.
27 ^{gr} ,5 — — — — —	second — — 12 gr. —
27 ^{gr} ,5 — — — — —	troisième — — 16 gr. —
27 ^{gr} ,5 — — — — —	quatrième — — 24 gr. —
27 ^{gr} ,5 — — — — —	cinquième — — 28 gr. —

La loi des proportions multiples ou des rapports simples ne s'applique pas seulement aux combinaisons binaires, elle a été étendue aux sels par Wollaston. Ainsi la soude forme avec l'acide carbonique trois sels :

Le premier contient 31 de soude pour 22 d'acide carbonique.					
Le second	—	31	—	55	—
Le troisième	—	31	—	44	—

Les quantités d'acide carbonique qui se combinent avec un même poids de soude sont donc entre elles comme 1, 5/2, 2.

30. Lois de Gay-Lussac ou lois des volumes. — Nous venons de voir que les poids des corps qui se combinent pour former un composé sont toujours dans un rapport fixe ; ce rapport invariable n'est généralement pas simple, ainsi le rapport de 8 d'oxygène à 39 de potassium (poids de ces deux corps qui s'unissent pour former la potasse) n'est pas un rapport simple. On arrive, au contraire, à trouver un rapport simple,

quand, au lieu des poids, on considère les volumes des corps amenés à l'état gazeux. Si après avoir fait passer dans l'eudiomètre 2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène on excite l'étincelle, il y a, ainsi que nous l'avons vu § 28, combinaison sans résidu. Si, de plus, nous avons placé l'eudiomètre dans un bain à une température constante de 120°, par exemple, nous aurions reconnu qu'après le passage de l'étincelle le volume de la vapeur d'eau formé était égal à 2 vol. Gay-Lussac, ayant réuni un grand nombre de faits analogues, a formulé les lois suivantes :

1° QUAND DEUX GAZ SE COMBENT, LES VOLUMES DES GAZ QUI ENTRENT EN COMBINAISON SONT TOUJOURS EN RAPPORT SIMPLE.

1 vol. de *chlore* se combine avec un vol. d'*hydrogène* et forme 2 vol. de gaz acide chlorhydrique.

1 vol. d'*oxygène* se combine avec 2 vol. d'*hydrogène* et forme 2 vol. de vapeur d'eau.

1 vol. d'*azote* se combine avec 3 vol. d'*hydrogène* et forme 2 vol. de gaz ammoniac.

Dans ces exemples, les volumes de gaz qui se combinent sont dans les rapports très-simples de 1 à 1, de 1 à 2 et de 1 à 3, que l'on rencontre le plus fréquemment.

2° LE VOLUME DU COMPOSÉ CONSIDÉRÉ A L'ÉTAT GAZEUX EST AUSSI EN RAPPORT SIMPLE AVEC LES VOLUMES DES COMPOSANTS.

En effet, dans les exemples que nous venons de citer :

Le volume de la vapeur d'eau est aux volumes de l'oxygène et de l'hydrogène qui la constituent dans le rapport de 1 à 1 pour l'hydrogène, et de 2 à 1 pour l'oxygène.

Le volume de l'acide chlorhydrique est aux volumes d'hydrogène et de chlore qui le composent dans le rapport de 2 à 1.

Le volume du gaz ammoniac est aux volumes d'azote et d'hydrogène dans le rapport de 2 à 1 pour l'azote et de 2 à 3 pour l'hydrogène.

3° QUAND LES GAZ SE COMBENT A VOLUMES ÉGAUX, IL N'Y A GÉNÉRALEMENT PAS DE CONTRACTION.

Le volume du composé est égal à la somme des volumes des composants. Exemple : 1 vol. d'hydrogène et 1 vol. de chlore donnent en se combinant 2 vol. de gaz acide chlorhydrique.

4° IL Y A CONTRACTION QUAND LES VOLUMES QUI SE COMBENT SONT INÉGAUX.

Cette contraction est un tiers de la somme des volumes quand les deux gaz se combinent dans le rapport de 2 vol. à 1 vol. Exemple : 2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène donnent 2 vol. de vapeur d'eau.

La contraction s'élève à la moitié de la somme des volumes, quand les deux gaz se combinent dans le rapport de 3 à 1. Ex. : 1 vol. d'azote et 3 vol. d'hydrogène donnent 2 vol. de gaz ammoniac.

DÉFINITION DES NOMBRES PROPORTIONNELS ET DES ÉQUIVALENTS

31. Nombres proportionnels. — Il résulte de la loi des proportions définies et de celle des proportions multiples que dans un même

poids d'un composé il entre toujours les mêmes poids des corps composants, et que, par suite, différents poids d'un composé contiennent des *poids proportionnels* des corps composants. Ainsi, dans l'eau, les poids de l'oxygène et de l'hydrogène sont toujours dans le rapport de 8 à 1; dans la potasse, le potassium et l'oxygène existent toujours dans le rapport de 39 à 8. Les poids des corps qui sont ainsi susceptibles de se combiner ont reçu le nom de *nombres proportionnels*. Ces nombres ne représentent par des quantités absolues, mais bien les poids relatifs suivant lesquels les corps se combinent; l'un de ces nombres une fois choisi conventionnellement, tous les autres sont déterminés; ce sont les poids des différents corps qui peuvent se combiner, par exemple, avec 1 d'hydrogène ou avec 8 gr. d'oxygène.

32. Équivalents. — Il résulte encore des mêmes lois que les poids des différents corps qui peuvent se *déplacer* et se *remplacer* les uns les autres, vis-à-vis d'un même poids d'un corps déterminé, sont entre eux dans les mêmes rapports que les nombres proportionnels, puisqu'ils forment avec lui des composés définis.

En faisant agir un métal, le potassium, par exemple (*fig. 22*), sur l'eau formée d'oxygène et d'hydrogène dans la proportion de 8 gr. du premier pour 1 gr. du second, on constate qu'il faut employer 39 gr. de potassium pour mettre en liberté 1 gr. d'hydrogène et s'emparer des 8 gr. d'oxygène avec lesquels l'hydrogène était d'abord combiné; on obtient ainsi 47 gr. de potasse. — 23 gr. de sodium auraient de même déplacé 1 gr. d'hydrogène et formé, avec les 8 gr. d'oxygène, 31 gr. de soude. — 33 gr. de zinc ou 28 gr. de fer auraient produit un résultat analogue; ils auraient mis en liberté 1 gr. d'hydrogène en formant avec 8 gr. d'oxygène, le premier 41 gr. d'oxyde de zinc, le second 36 gr. d'oxyde de fer.

Ces poids de potassium, de sodium, de zinc, de fer et d'hydrogène, susceptibles de se *déplacer* et de se *remplacer* ainsi, de *jouer le même rôle* et enfin de *s'équivaloir* vis-à-vis d'un même poids d'un corps, de 8 gr. d'oxygène, par exemple, pour former des composés analogues, sont aussi les poids de ces corps qui sont susceptibles de s'équivaloir vis-à-vis de 16 de soufre, ou vis-à-vis de 35,5 de chlore; ils ont reçu le nom d'*équivalents*. D'après cela, 39, 23, 33, 28 et 1, sont les équivalents du potassium, du sodium, du zinc, du fer et de l'hydrogène.

Remarque. — Les nombres qui représentent les équivalents des corps, c'est-à-dire les proportions suivant lesquelles ces corps se déplacent et se remplacent dans les combinaisons, sont simplement l'expression de

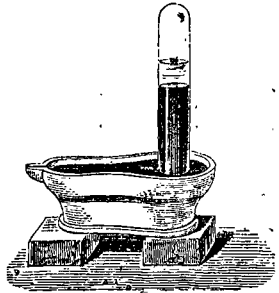


Fig. 22. — Décomposition de l'eau par le potassium.

faits d'expérience. Ils sont par cela même indépendants de toute hypothèse sur la constitution intime des corps composés. Quand nous arriverons (582) aux procédés qui servent à les déterminer, nous indiquerons en quoi ils diffèrent de ce que l'on appelle les *poids atomiques*.

32 bis. Équivalents en volumes. — De même que la loi des proportions définies nous conduit à la notion des équivalents en poids, de même celle de Gay-Lussac nous amène à considérer les *équivalents en volumes*, c'est-à-dire les volumes relatifs des gaz qui peuvent se combiner ou se déplacer. Ainsi l'équivalent en volume de l'hydrogène sera 2 vol., et celui de l'oxygène sera 1 vol., parce que c'est dans le rapport de 2 à 1 que ces gaz se combinent pour former de l'eau.

On trouve ainsi, en se bornant aux métalloïdes :

	ÉQUIV. EN POIDS.	ÉQUIV. EN VOL.		ÉQUIV. EN POIDS.	ÉQUIV. EN VOL.
Hydrogène . . .	1	2	Oxygène	8	1
Azote	14	2	Soufre	16	1
Chlore	35,5	2	Phosphore	31	1

Remarque. — Il résulte de ce tableau que l'azote, pesant 14 fois plus que l'hydrogène à volume égal, doit avoir une densité 14 fois plus grande que celle de ce gaz, et que, d'une manière générale, la densité d'un corps dont l'équivalent est 2 vol. s'obtient en multipliant la densité de l'hydrogène par l'équivalent en poids du corps considéré. Cet équivalent représente la densité du corps par rapport à l'hydrogène.

L'oxygène, pesant 8 fois autant que l'hydrogène sous un volume moitié moindre, pèse 16 fois autant à égalité de volume, c'est-à-dire que sa densité est égale à celle de l'hydrogène multipliée par le double de son équivalent. Par la même raison, la densité d'un gaz, ou d'une vapeur quelconque, dont l'équivalent est 1 volume, s'obtient en multipliant la densité de l'hydrogène par le double de l'équivalent en poids de ce gaz ou de cette vapeur. (Voir les problèmes sur la loi de Gay-Lussac, à la fin de l'ouvrage.)

NOMENCLATURE

33. Nomenclature de Lavoisier. — La nomenclature est l'ensemble des règles adoptées pour nommer les corps.

De tous temps les chimistes ont senti le besoin de désigner par des noms semblables les corps qui leur paraissaient avoir de grandes analogies physiques ou chimiques; c'est ainsi qu'ils appelaient *vitriol vert*, *vitriol bleu*, *vitriol blanc*, les composés analogues que l'acide sulfurique forme avec les oxydes de *fer*, de *cuivre* ou de *zinc*; mais jusque vers la fin du siècle dernier aucune règle précise n'avait présidé à ces dénominations. C'est à Guyton de Morveau qu'est due l'idée de la classification actuelle; elle a été établie en 1787 par Lavoisier, avec le concours de Guyton de Morveau, Fourcroy et Berthollet. Cette nomenclature n'a pas

seulement pour effet de désigner par des noms semblables les corps qui jouissent de propriétés analogues : elle a de plus l'avantage d'indiquer dans le nom du composé la nature des éléments qui y entrent.

NOMENCLATURE DES CORPS SIMPLES.

Les corps simples ont en général conservé les noms par lesquels ils étaient primitivement désignés ; d'autres ont, au moment de leur découverte, tiré leur nom d'un de leurs composés plus anciennement connu : comme le potassium, extrait de la potasse. Pour certains corps, on a voulu indiquer, dans le nom, une propriété regardée comme caractéristique ; tels sont : l'oxygène (ὀξύς, acide ; γεννῶ, j'engendre), l'azote (ἀ privatif ; ζῶν, vie), le brome (βρωμῆς, mauvaise odeur), etc. Ce dernier procédé a des inconvénients : ainsi, l'oxygène n'est pas le seul corps qui engendre des acides ; il n'y a pas que l'azote qui soit irrespirable, ni que le brome qui ait une odeur désagréable. On évite toute difficulté en donnant aux corps nouveaux des noms insignifiants, mais faciles à distinguer de ceux des autres substances déjà connues.

34. Métalloïdes. Métaux. — Les corps simples, au nombre de 64, sont divisés en deux groupes : les *métalloïdes* au nombre de 15, et les *métaux* au nombre de 49.

Au point de vue physique, les *métaux* sont caractérisés par un éclat particulier appelé *éclat métallique* ; ils sont d'ailleurs bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité ; leur caractère chimique essentiel consiste en ce qu'ils forment avec l'oxygène au moins un oxyde basique.

Les *métalloïdes* sont en général dénués de cet éclat ; ils conduisent mal la chaleur et l'électricité ; enfin ils ne forment jamais de base en se combinant avec l'oxygène ; tous leurs composés oxygénés sont ou des acides ou des corps neutres.

Dans les deux tableaux ci-joints, nous rapprochons les corps qui présentent des propriétés chimiques analogues, et, à la suite du nom de chaque corps, nous plaçons le symbole abrégé par lequel on le représente et le chiffre qui désigne l'équivalent rapporté à 1 d'hydrogène.

MÉTALLOÏDES.

Oxygène.	O	8	Azote	Az	14
Soufre.	S	16	Phosphore	Ph	31
Sélénium	Se	39,75	Arsenic.	As	75
Tellure	Te	64,5	—	—	—
—	—	—	Carbone	C	6
Fluor	Fl	19	Bore	B	11
Chlore.	Cl	35,5	Silicium	Si	14
Brome.	Br	80	—	—	—
Iode	I	127	Hydrogène		1

MÉTAUX.

Potassium	K	39	Zinc	Zn	53
Sodium	Na	23	Gallium	Ga	70
Lithium	Li	7	Vanadium	Va	68,5
Thallium	Tl	204	Cadmium	Cd	56
Cæsium	Cs	133	Indium	In	56,7
Rubidium	Ru	85	Uranium	Ur	60
Calcium	Ca	20			
Strontium	St	43,75	Tungstène	Tu	92
Baryum	Ba	68,5	Molybdène	Mo	48
			Osmium	Oo	99,5
Magnésium	Mg	12	Tantale	Ta	91
Manganèse	Mn	27,5	Titane	Ti	25
			Étain	Sn	59
Aluminium	Al	13,75	Antimoine	Sb	120
Glucinium	Gl	13,8	Niobium	Nb	47
Zirconium	Zi	45			
Yttrium	Yt	30,85	Cuivre	Cu	31,5
Thorium	Th	57,75	Plomb	Pb	103,5
Cérium	Ce	47,25	Bismuth	Bi	212
Lanthane	La	45			
Didyme	Di	48	Mercure	Hg	100
Erbium	Er	38	Palladium	Pa	53,25
Ytterbium		115	Rhodium	Ro	52
Philippium		85	Ruthénium	Ru	52
Fer	Fe	28	Argent	Ag	108
Nickel	Ni	29,5	Platine	Pl	90,5
Colbalt	Co	29,5	Iridium	Ir	98,5
Chrome	Cr	26,25	Or	Au	98,2

NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS.

35. Division des corps composés. — Au moment où furent établis les principes de la nomenclature des corps composés, on attribuait à l'oxygène une importance à part, que semblait justifier la récente découverte du rôle que joue ce corps dans les phénomènes de la respiration et de la combustion. C'est ce qui fit admettre pour les *composés oxygénés* une nomenclature spéciale : nous allons donc avoir à examiner successivement les règles adoptées pour nommer les *composés oxygénés*, et celles qui s'appliquent aux composés ne contenant pas d'oxygène.

35 bis. Composés oxygénés : Acides, Oxydes basiques ou neutres, Sels. — Certains corps, comme le soufre et le phosphore, forment, en brûlant dans l'air, des composés qui ressemblent au vinaigre par leurs propriétés chimiques. Ceux d'entre eux qui sont solubles dans l'eau ont le même goût que lui, et comme lui rougissent la teinture bleue de tournesol ; les composés qui jouissent de ces propriétés se nomment des *oxydes acides*, ou par abréviation des *acides*. C'est ainsi

que, si l'on enflamme un morceau de phosphore sur une petite coupelle (fig. 23) placée au milieu d'une assiette et qu'on recouvre le tout d'une cloche, on verra se former une espèce de neige blanche qui se déposera sur les parois de la cloche et sur l'assiette. Cette neige n'est autre chose que l'acide phosphorique; dissoute dans l'eau, elle a une réaction acide très-énergique.

On appelle *bases* ou *oxydes basiques* des corps qui neutralisent les propriétés des acides; quand ils sont solubles, ils ramènent au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide. La potasse est un exemple d'une base énergique; nous pouvons la produire en faisant réagir (fig. 24)

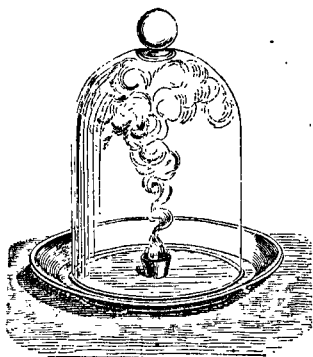


Fig. 23. — Production de l'acide phosphorique par la combustion du phosphore dans l'air.

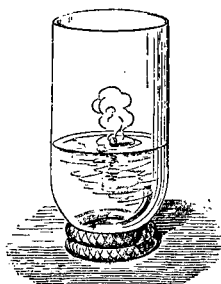


Fig. 24. — Formation de la potasse par l'action du potassium sur l'eau.

du potassium sur l'eau. Il se dégage de l'hydrogène qui s'enflamme par suite de la chaleur dégagée dans la combinaison du potassium avec l'oxygène; la potasse produite se dissout dans l'eau, qui acquiert ainsi la propriété de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie.

On nomme *oxydes neutres* les composés binaires oxygénés qui ne présentent ni les propriétés des acides ni celles des bases.

Un *sel* est le produit que l'on obtient quand, dans la dissolution d'un acide, comme l'acide sulfurique, par exemple, on verse peu à peu (fig. 25) une dissolution de potasse, jusqu'à ce que la liqueur n'agisse plus sur le papier rouge ni sur le papier bleu de tournesol; cette liqueur abandonne par évaporation une matière solide qui ne rappelle ni l'acide sulfurique ni la potasse; ses propriétés sont différentes de celles de ces deux corps¹.

36 Acides.—Lorsqu'un corps simple ne forme avec l'oxygène qu'un seul composé acide, on désigne le composé en faisant suivre le nom du

¹ Dans les sels, le composé binaire *acide* joue toujours le rôle de corps électro-négatif par rapport au composé binaire *basique*, qui joue le rôle de corps électro-positif.

corps simple de la terminaison *ique* : ainsi l'acide appelé *acide carbonique* résulte de la combinaison du charbon et de l'oxygène.

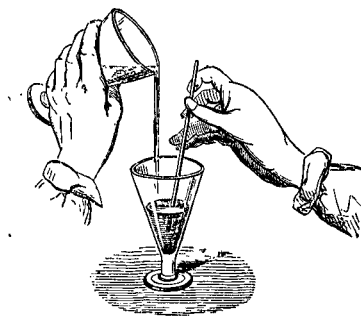


Fig. 25. — Formation d'un sel par la combinaison de l'acide sulfurique et de la potasse.

Si le même corps simple, comme le phosphore, forme avec l'oxygène deux acides, on conserve la terminaison *ique* pour celui des deux qui contient le plus d'oxygène ; l'autre prend la terminaison *eux*.

Ex. : Acide phosphorique,
Acide phosphoreux.

Lavoisier croyait, avec les chimistes⁷ de son époque, qu'un corps ne pouvait former plus de deux composés acides ; les règles que nous venons d'énoncer devaient donc suffire ; mais on reconnut plus tard qu'un même corps forme avec l'oxygène trois, quatre ou même cinq acides ; alors, pour altérer le moins possible la nomenclature admise, on eut recours à quelques conventions additionnelles.

Lorsqu'on trouve un acide moins oxygéné que l'acide en *eux*, on indique sa place dans la série en faisant précéder le nom de l'acide en *eux* du préfixe *hypo* (sous).

Ex. : Acide *hyposulfureux*.

Si l'acide, tout en étant moins oxygéné que l'acide en *ique*, l'est plus que l'acide en *eux*, on marque cette double condition en conservant la terminaison *ique*, qui indique un composé plus oxygéné que l'acide en *eux*, et se servant encore du préfixe *hypo*.

Ex. : Acide *hyposulfurique*.

Si enfin on trouve un acide plus oxygéné que l'acide en *ique*, le préfixe *hyper* suffit pour faire connaître son degré d'oxydation.

Ex. : Acide *hyperiodique*.

Le chlore fournit la série des cinq composés acides :

Acide *hypochloreux*.
— *chloreux*.
— *hypochlorique*.
— *chlorique*.
— *hyperchlorique*.

37. Oxydes. — Quand un corps simple ne forme avec l'oxygène qu'un seul oxyde neutre ou basique, on le désigne en faisant suivre le mot *oxyde* du nom du corps simple.

Ex. : Oxyde de carbone (composé neutre).
Oxyde de zinc (composé basique).

Si le même corps forme avec l'oxygène plusieurs oxydes, celui qui,

pour un équivalent de métal, contient un équivalent d'oxygène, s'appelle un *protoxyde*; on appelle *sesquioxyde*, *bioxyde*, ceux qui, pour un équivalent de métal, contiennent $\frac{3}{2}$ ou 2 équivalents d'oxygène.

Ex.: *Protoxyde* de manganèse (contenant 8 gr. d'oxygène pour 27 gr. 5 de mang.).
Sesquioxyde — — — 12 — —
Bioxyde — — — 16 — —

Quand on rencontre un oxyde moins oxygéné que le protoxyde, on l'appelle *sous-oxyde*.

Ex.: *Protoxyde* de cuivre contenant 31 gr. de cuivre pour 8 gr. d'oxygène.
Sous-oxyde de cuivre — 62 — — 8 —
Protoxyde de mercure — 100 gr. de mercure pour 8 — —
Sous-oxyde de mercure — 200 — — 8 —

Beaucoup d'oxydes sont communément désignés par les noms sous lesquels ils étaient autrefois connus; c'est ainsi que l'on dit:

Potasse au lieu de *protoxyde de potassium*.
Soude — — — *sodium*.
Chaux — — — *calcium*.

38. Sels. — Comme les sels résultent de la combinaison d'un acide et d'une base oxygénés, on a cherché à rappeler, dans leur nom, chacun des corps binaires qui servent à les former. Pour cela, on nomme à la suite l'un de l'autre l'acide et la base, en les séparant par la particule *de*, et en modifiant de la manière suivante la terminaison de l'acide.

Si l'acide est terminé en *ique*, on remplace cette terminaison par *ate*:

Ex.: L'acide sulfurique forme avec la potasse le sulfate de potasse.
 hyposulfurique — — — l'hyposulfate —

Si l'acide est terminé en *eux*, on termine son nom par *ite*:

Ex.: L'acide sulfureux forme avec la potasse le sulfite de potasse.
 — hyposulfureux — — — l'hyposulfite.

On comprend facilement, d'après cela, que *sulfate de protoxyde de fer* désigne le sel résultant de la combinaison de l'acide *sulfurique* et du *protoxyde de fer*, et que *sulfate de sesquioxyde de fer* désigne la combinaison de ce même acide avec le *sesquioxyde de fer*.

HYDRATES. — L'eau joue quelquefois le rôle d'acide vis-à-vis des bases énergiques; on donne aux composés ainsi formés le nom d'*hydrates*; l'hydrate de potasse est donc le produit de la combinaison de l'eau avec l'oxyde de potassium.

SELS ACIDES. — Certains acides se combinent en plusieurs proportions avec une même base; les sels qui en résultent peuvent, par un équivalent de base, contenir $\frac{3}{2}$, 2 ou 3 équivalents d'acide; on place alors les préfixes *sesqui*, *bi* ou *tri*, devant le nom de l'acide.

Ex.: *Sesquicarbonat*e de soude (contenant $\frac{3}{2}$ équiv. d'acide pour un équiv. de base).
*Bicarbonat*e de soude (contenant 2 équiv. d'acide pour 1 équiv. de base).

SELS BASIQUES. — Si le sel contient, pour 1 équivalent d'acide, plus d'un équivalent de base: $\frac{3}{2}$, 2, 3 équivalents, par exemple, on emploie les mots *sesquibasique*, *bibasique*, *tribasique*.

Ex. : Azotate *bibasique* de mercure (contenant 2 équiv. de base pour 1 équiv. d'acide).
Azotate *tribasique* de mercure (contenant 5 équiv. de base pour 1 équiv. d'acide).

SELS DOUBLES. — Deux sels qui contiennent un même acide avec des bases différentes se combinent quelquefois ensemble; on appelle alors *sel double* le résultat de cette combinaison.

Ex. : Sulfate *double* d'alumine et de potasse (contenant 1 équivalent de sulfate d'alumine et 1 équivalent de sulfate de potasse).

39. Nomenclature des composés non oxygénés. — Les métalloïdes peuvent se combiner avec des métalloïdes autres que l'oxygène ou avec des métaux. Ainsi, quand on plonge dans un flacon plein de chlore une petite coupelle (*fig. 26*) contenant un fragment de phosphore, on voit ce métalloïde s'enflammer dans le chlore et former avec lui un corps composé de deux métalloïdes. De même, nous avons vu le cuivre et le soufre s'unir avec incandescence (§ 3), donnant ainsi un corps composé d'un métalloïde et d'un métal.

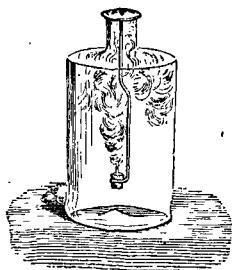


Fig. 26. — Combustion du phosphore dans le chlore.

Pour nommer les composés binaires non oxygénés on termine par *ure* le nom du corps *électro-négatif* (4), et on met ensuite le nom du corps *électro-positif*. Ainsi les composés du chlore ou du soufre avec le carbone, et ceux du phosphore ou du carbone avec l'hydrogène, sont appelés :

Chlorure de carbone	Phosphure d'hydrogène.
Sulfure de carbone.	Carbure d'hydrogène.

Quand les deux corps se combinent en plusieurs proportions, si le composé contient, pour 1 équivalent de l'élément *électro-positif*, 1, 2, 3, 4, 5 équiv. du corps *électro-négatif*, on emploie encore ici, comme pour les oxydes, les préfixes *proto*, *bi*, *tri*, *tétra*, *penta* :

Protosulfure de potassium (contenant 1 éq. de soufre pour 1 éq. de potassium).				
Bisulfure	—	—	2	—
Trisulfure	—	—	3	—
Tétrasulfure	—	—	4	—
Pentasulfure	—	—	5	—

Deux composés binaires qui contiennent le même élément *électro-négatif* peuvent quelquefois se combiner : comme le *chlorure de platine*, par exemple, et le *chlorure de potassium*; on désigne le composé qui en résulte par le nom de *chlorure double de platine et de potassium*.

D'après cela, le nom de *sulfure double d'arsenic et d'argent* désigne un corps formé de *sulfure d'arsenic* et de *sulfure d'argent*.

40. Exceptions. Hydracides. — Certaines combinaisons d'un métalloïde avec l'hydrogène jouissent de propriétés acides; on indique ce fait en terminant par *ique* un nom formé du nom du corps *électro-néga-*

tif, suivi de celui du corps électro-positif. Ainsi, les combinaisons du soufre ou du chlore avec l'hydrogène s'appellent :

Acide sulfhydrique (*sulf-hydr-ique*).

Acide chlorhydrique (*chlor-hydr-ique*).

On a l'habitude d'étendre cette règle à tous les composés binaires non oxygénés, qui jouissent de propriétés analogues à celles des acides oxygénés; ainsi la combinaison du soufre et du carbone, qui joue le rôle d'acide vis-à-vis des sulfures alcalins, s'appelle :

Acide sulfocarbonique (*sulfo-carbon-ique*).

C'est revenir à la règle des acides oxygénés, où l'on sous-entend, en réalité, devant chaque nom le mot *oxy*.

Acide sulfurique est l'abrégé d'acide *oxy-sulfur-ique*.

Acide carbonique est l'abrégé d'acide *oxy-carbon-ique*.

41. Alliages. — Les combinaisons des métaux entre eux ont reçu le nom d'alliages. On les désigne en mettant à la suite du mot alliage le nom des deux métaux qui y entrent :

Alliage de *cuivre* et d'*argent*.

Alliage de *plomb* et d'*étain*.

Lorsque le mercure est l'un des deux métaux, l'alliage prend le nom d'amalgame :

Amalgame d'or (composé de mercure et d'or).

Amalgame d'argent (composé de mercure et d'argent).

Un grand nombre d'amalgames conservent, dans l'usage ordinaire, les noms qu'ils avaient avant l'introduction de la nomenclature.

Ainsi, l'alliage de cuivre et de zinc est connu sous le nom de *laiton*; l'alliage de cuivre et d'étain est connu sous le nom de *bronze*.

NOTATIONS SYMBOLIQUES

Berzelius a complété la nomenclature de Lavoisier en donnant le moyen de représenter par des symboles les corps simples ou composés, et les réactions auxquelles ils donnent naissance.

42. Corps simples. — Les corps simples se représentent d'ordinaire par la première lettre de leur nom, ou par cette première lettre suivie d'une seconde, dans le cas où il y a plusieurs corps commençant par la même lettre :

O représente l'oxygène.

H — l'hydrogène.

S — le soufre.

C représente le carbone.

Ca — le calcium.

Cd — le cadmium.

Ces symboles représentent en même temps un poids déterminé (l'équivalent) du corps. Ainsi :

O représente 8 gr. d'oxygène.

H — 1 gr. d'hydrogène.

S représente 16 gr. de soufre.

C — 6 gr. de carbone.

43. Corps composés binaires. — On représente les composés bi-

naires en réunissant l'un à côté de l'autre les symboles de leurs éléments. On est convenu d'écrire le corps *électro-positif*¹ le premier.

L'eau est représentée par HO
Le sulfure de plomb — par PbS.

Ces symboles représentent à la fois la composition du corps et son équivalent. Ainsi HO indique que l'eau est formée d'hydrogène et d'oxygène unis dans les proportions de 1 gr. d'hydrogène pour 8 gr. d'oxygène; cette formule représente aussi 9 gr. d'eau, si l'on convient que H représente 1 gr. De même le symbole PbS indique que ce corps est formé de soufre et de plomb unis dans les proportions de 16 de soufre pour 105^{gr},5 de plomb; il représente 119^{gr},5 de sulfure de plomb.

Si le composé contient plusieurs équivalents de l'un des corps simples, on place, en haut et à droite du symbole de ce dernier, un chiffre qui indique ce nombre d'équivalents :

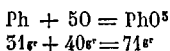
AzO	composé de 1 équiv. d'oxygène pour 1 équiv. d'azote.			
AzO ²	— 2	—	1	—
AzO ³	— 3	—	1	—
AzO ⁴	— 4	—	1	—
AzO ⁵	— 5	—	1	—

On comprend, d'après cela, que le symbole Fe²O³ représente le sesquioxyde de fer, composé de 2 équiv. de fer pour 3 équiv. d'oxygène.

44. Sels. — Pour représenter un sel dans lequel, ainsi que nous l'avons dit, sont entrés une base et un acide, on écrit d'abord le symbole de la base (composé électro-positif), puis le symbole de l'acide (composé électro-négatif), en séparant ces deux corps par une virgule. Le symbole indique dans quel rapport se trouvent les poids des éléments; il représente également le poids équivalent du composé.

NaO,CO² représente 55 gr. de carbonate de soude (22 gr. d'acide unis à 31 gr. de base).
2NaO,3CO² — 128 gr. de sesquicarbonate de soude (66 gr. d'acide unis à 62 gr. de base).
NaO,2CO² — 75 gr. de bicarbonate de soude (44 gr. d'acide unis à 31 gr. de base).

Ces notations permettent de représenter d'une manière très-simple les réactions chimiques. Ainsi, la formule :



indique que, si l'on fait réagir dans des conditions convenables le phosphore sur l'oxygène, ces deux corps s'uniront dans des proportions telles que pour 1 éq. ou 31 gr. de phosphore il y ait 5 éq., c'est-à-dire 40 gr. d'oxygène, et il se sera formé 1 éq. ou 71 gr. d'acide phosphorique.

¹ Dans la nomenclature parlée nous avons vu qu'on commence, au contraire, toujours par le corps électro-négatif.

MÉTALLOÏDES

CHAPITRE PREMIER

OXYGÈNE. — AZOTE. — AIR.

OXYGÈNE (O)

Équiv. en poids=8. Équiv. en vol.=1 vol.

Historique. — L'oxygène a été découvert en 1774, par Priestley en Angleterre, et par Scheele en Suède. Deux ans après, Lavoisier, dans une série de mémoires qui servent encore aujourd'hui de base à la chimie, fit connaître ses propriétés principales et le rôle essentiel qu'il joue dans la respiration et dans la combustion. Comme, en se combinant avec beaucoup de corps, tels que le charbon, le soufre et le phosphore, il donne naissance à des acides, Lavoisier lui a donné le nom d'oxygène (ὄξις, acide; γεννάω, j'engendre). On connaît aujourd'hui des acides (40) qui ne contiennent pas d'oxygène.

État naturel. — L'oxygène est de tous les corps le plus répandu dans la nature. Il existe à l'état de mélange avec l'azote dans l'air, dont il forme le cinquième environ. A l'état de combinaison, c'est un des éléments de l'eau, de beaucoup de minéraux, et de la plupart des substances végétales ou animales.

45. Préparation. — On peut retirer l'oxygène d'un grand nombre de composés que l'on trouve dans la nature ou que l'industrie prépare; on extrait ordinairement ce gaz, soit du chlorate de potasse, soit du bioxyde de manganèse, par l'un des procédés suivants :

1° **CALCINATION DU BIOXYDE DE MANGANÈSE.** — Le bioxyde réduit en poudre est introduit dans une cornue de grès qu'on remplit aux deux tiers, et qu'on place dans un fourneau à réverbère (*fig. 27*); le col de la cornue est fermé à l'aide d'un bouchon de liège que traverse un tube recourbé (*tube abducteur*) destiné à anencer le gaz dans une éprouvette placée sur

la planchette d'une cuve à eau. On met alors sur la grille quelques charbons incandescents et on achève de remplir le fourneau avec des charbons noirs qui, s'allumant peu à peu, échauffent lentement la cornue (un échauffement trop brusque en aurait déterminé la rupture). Dès que la température s'élève, l'air de la cornue se dilate et sort en partie, sous

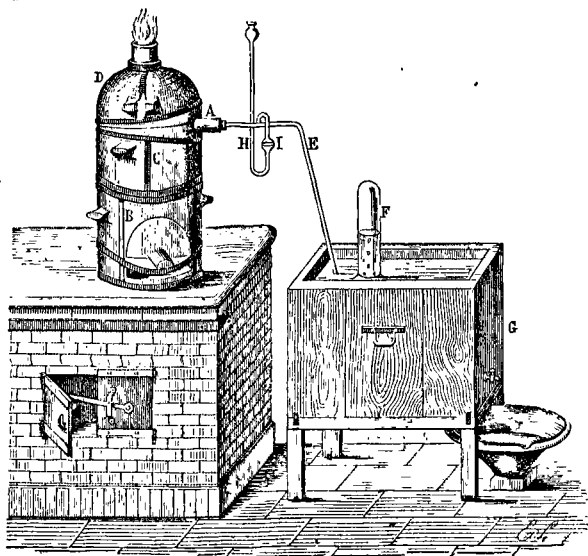
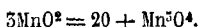


Fig. 27. — Préparation de l'oxygène par la calcination du bioxyde de manganèse.

forme de bulles, à travers l'eau de la cuve. La décomposition du bioxyde ne commence que quand la cornue est portée au rouge; on laisse perdre le premier litre de gaz, qui contient, outre l'air de la cornue, une assez grande quantité d'acide carbonique, dont l'origine nous sera bientôt expliquée; on recueille l'oxygène dès qu'il est assez pur pour rallumer une allumette présentant quelques points en ignition. Dans cette préparation, le bioxyde *noir* de manganèse, décomposable au rouge vif, abandonne le tiers de son oxygène, et se change en oxyde *brun* de manganèse indécomposable à cette température. La réaction peut s'exprimer par la formule¹

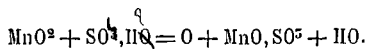


¹ Comme l'équivalent du manganèse est 27^r,5, et par suite l'équivalent du bioxyde 27^r,5 + 16 gr. = 45^r,5, il résulte de cette formule qu'avec 5 × 45^r,5 = 150^r,5 de bioxyde de manganèse pur on obtiendrait 16 gr. d'oxygène, c'est-à-dire près de $\frac{1}{8}$ du poids de bioxyde employé; mais le bioxyde ordinaire (manganèse du commerce

L'oxyde brun, $Mn^{\circ}O^4$, est appelé *oxyde salin*, parce qu'il peut être regardé comme résultant de la combinaison du protoxyde basique, soit avec le sesquioxyde jouant le rôle d'acide; $Mn^{\circ}O^4 = MnO, Mn^{\circ}O^3$, ou plus probablement avec le bioxyde $Mn^{\circ}O^4 = 2MnO, MnO^2$.

Remarque. — L'oxygène obtenu par ce procédé n'est jamais parfaitement pur; cela tient à ce que le bioxyde de manganèse, produit naturel, est toujours mêlé à d'autres substances: il contient, en quantités variables, du sesquioxyde de manganèse *hydraté*, des carbonates de chaux et de baryte, ainsi que des traces d'azotates. La décomposition du carbonate de chaux donne naissance à de l'acide carbonique qui accompagne l'oxygène, surtout dans le commencement. On peut se débarrasser de cet acide, en faisant passer le mélange des deux gaz dans un flacon laqueur contenant de la potasse. Les azotates, en se décomposant, donnent de l'oxygène mêlé d'un peu d'azote qu'il est impossible d'éliminer. La présence du sesquioxyde hydraté explique la production de la vapeur d'eau que l'on voit se condenser dans le tube abducteur dès les premiers moments de l'opération.

2° DÉCOMPOSITION DU BIOXYDE DE MANGANÈSE PAR L'ACIDE SULFURIQUE. — On a quelquefois préparé l'oxygène en soumettant du bioxyde de manganèse à l'action de l'acide sulfurique concentré, dans un ballon de verre que l'on chauffe avec quelques charbons. En présence de l'acide sulfurique, le bioxyde de manganèse, qui ne peut pas jouer le rôle de base, se déboucle, dit-on, en oxygène qui devient libre, et en protoxyde basique qui, s'unissant à l'acide, forme du sulfate de manganèse suivant la formule:



Ce procédé semblerait devoir être plus avantageux que le précédent, puisqu'il doit donner la moitié de l'oxygène contenu dans le bioxyde, au lieu du tiers seulement que donne la calcination, mais en réalité il n'en est rien: le bioxyde de manganèse anhydre est complètement inattaquable par l'acide sulfurique; les hydrates d'oxyde de manganèse sont seuls décomposés et, comme il en existe toujours dans le bioxyde naturel, on obtient par l'action de l'acide sulfurique des quantités d'oxygène variables avec la proportion de ces hydrates dans le produit naturel.

5° DÉCOMPOSITION DU CHLORATE DE POTASSE. — Si l'on veut obtenir de l'oxygène pur, on emploie le chlorate de potasse. 50 grammes de ce sel, chauffés à l'aide d'un fourneau, dans une cornue de verre (*fig.* 28) munie d'un tube à dégagement, peuvent fournir 20 litres d'oxygène. Le gaz se rend dans une éprouvette ou dans des flacons placés soit encore sur la cuve à eau, comme dans la figure 27, soit sur un *têt à gaz*¹, au fond

n'en donne guère que $\frac{1}{10}$, soit environ 6 litres, au lieu de 8 litres et demi d'oxygène pour 100 grammes de bioxyde employé.

¹ Le *têt à gaz* est une petite capsule présentant une échancrure latérale où passe le

d'une terrine remplie d'eau. Dès qu'on chauffe, une petite quantité d'eau mécaniquement interposée entre les cristaux se dégage et vient se condenser dans le col de la cornue, qui doit être incliné de manière que cette eau ne puisse pas retourner en arrière et tomber sur les parties

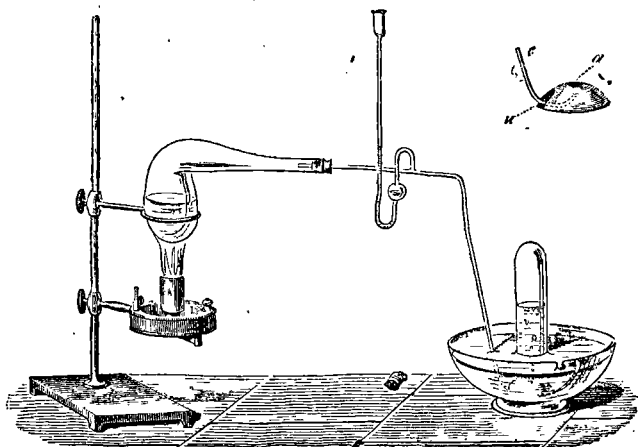
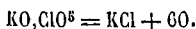
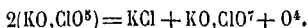


Fig. 28. — Préparation de l'oxygène par la décomposition du chlorate de potasse.

chaudes de la cornue; le sel fond ensuite, se décompose et donne de l'oxygène avec une vive effervescence. Les bulles, en se dégageant très rapidement, projettent ou entraînent une petite quantité de sel qui se dépose en poussière blanche dans le col de la cornue. La réaction peut s'exprimer par la formule



Remarque. — Si l'on chauffe doucement le chlorate, on constate que le sel, une fois fondu, laisse dégager seulement le tiers de l'oxygène qu'il contient, puis se solidifie de nouveau; c'est que l'oxygène provenant de la décomposition d'une première partie du chlorate de potasse, au lieu de se dégager, se porte sur la portion du chlorate qui n'est pas encore décomposée et la fait passer à l'état de perchlorate, sel plus stable et moins fusible que le premier. Quand la réaction qui se produit ainsi s'arrête, la moitié du chlorate est passée à l'état de perchlorate, l'autre moitié étant changée en chlorure selon la formule :



Si on chauffe alors plus fortement, mais avec précaution, pour éviter une décomposition trop brusque qui ferait éclater l'appareil, le perchlo-tube abducteur *c*, et une ouverture centrale *a*, par laquelle le gaz pénètre dans l'éprouvette ou dans le flacon placé sur le têt.

rate se décomposant à son tour donne tout son oxygène et laisse pour résidu le chlorure de potassium.

La décomposition du chlorate de potasse se fait plus facilement, et sans formation du perchlorate, quand on ajoute au sel une petite quantité d'oxyde de cuivre, ou son poids d'oxyde brun de manganèse; il n'y a pas altération de l'oxyde dans cette circonstance, c'est une action encore inexpliquée¹. L'oxyde brun provenant de la calcination du bioxyde naturel, doit être préféré à ce dernier, parce qu'il ne contient ni carbonates ni azotates, sels qui en se décomposant introduiraient dans l'oxygène un peu d'acide carbonique et d'azote.

46. Propriétés physiques. — L'oxygène est un gaz incolore, inodore et sans saveur; sa densité est de 1,1056; 1 litre de ce gaz à 0° pèse donc $1^{\text{r}},293 \times 1,1056 = 1^{\text{r}},430$. Il est peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que 41 millièmes de son volume à 0°; il faut, par suite, environ 25 litres d'eau pour en dissoudre 1 litre.

Ce gaz était considéré jusqu'à ces dernières années comme permanent, mais il a été liquéfié au mois de décembre 1877 d'abord par M. Cailletet, puis par M. Raoul Pictet. En comprimant à la pression de 300 atmosphères ce gaz refroidi à -29° , et supprimant ensuite brusquement la pression, ce qui produit un froid d'environ -200° , M. Cailletet a vu ce gaz se condenser en un brouillard résultant de sa liquéfaction et peut-être même de sa solidification. M. Raoul Pictet l'a obtenu à l'état liquide à la température de -140° sous la pression de 300 atmosphères. Il a trouvé que la densité de ce liquide était très voisine de celle de l'eau, comme l'avait prévu M. Dumas.

46 bis. Propriétés chimiques. — L'oxygène est éminemment propre à la combustion. Une bougie imparfaitement éteinte, c'est-à-dire présentant encore quelques points en *ignition*, se rallume instantanément et avec une explosion quand on la plonge dans une éprouvette (fig. 29) pleine de gaz oxygène.

Les propriétés chimiques de l'oxygène peuvent être mises en évidence par les expériences suivantes :

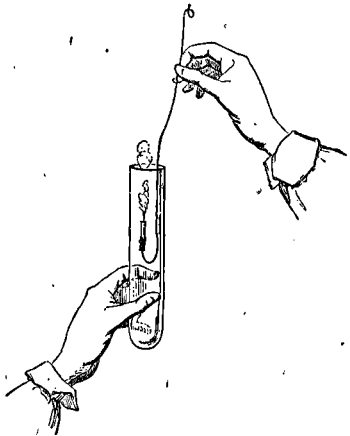


Fig. 29. — Inflammation dans l'oxygène d'une bougie présentant quelques points en ignition.

¹ Quelques chimistes font intervenir ici une force inconnue, qu'ils appellent *force catalytique*, qui n'explique rien, tout en présentant l'apparence d'une explication.

47. Combustions vives. — Si dans un ballon à large goulot, plein d'oxygène, on introduit un *charbon* incandescent, contenu dans une coupelle de terre fixée à l'extrémité d'un fil de fer (*fig. 50*), on le voit brûler avec une vive lumière, se consumer rapidement et enfin s'éteindre peu à peu. Le gaz que contient alors le flacon est impropre à la combustion, il trouble l'eau de chaux et rougit la teinture de tournesol; c'est de l'acide *carbonique* CO^2 .

Le *soufre* enflammé, placé dans les mêmes conditions, brûle avec une flamme bleuâtre très intense; le produit de la combustion est un gaz d'une odeur suffocante, qui rougit fortement la teinture du tournesol; on l'appelle acide *sulfureux*; il a pour formule SO^2 .

Le *phosphore* allumé brûle dans l'oxygène (*fig. 51*) avec une lumière

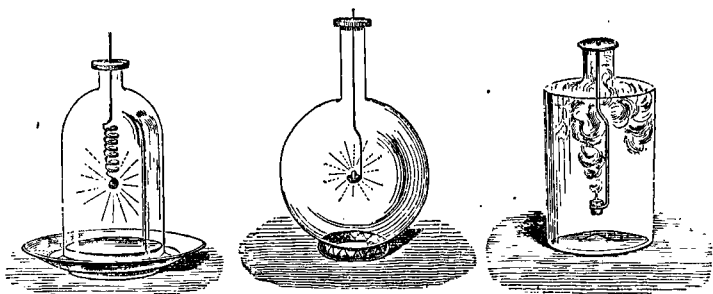


Fig. 50. — Combustion vive du charbon.

Fig. 51. — Combustion vive du phosphore.

Fig. 52. — Combustion vive du fer.

éclatante qui éblouit les yeux; le produit est une poussière blanche, acide, soluble dans l'eau et qu'on nomme l'acide *phosphorique* PhO^3 .

Les *métalloïdes* ne sont pas les seuls corps susceptibles de brûler avec chaleur et lumière dans le gaz oxygène.

Suspendons à un large bouchon de liège un *fil de fer* ou un ressort de montre enroulé en spirale, et portant à son extrémité libre un petit morceau d'amadou qu'on enflamme; si on le plonge alors dans une cloche (*fig. 52*) pleine d'oxygène et reposant sur une assiette contenant de l'eau, on voit l'amadou brûler avec vivacité, échauffer la pointe du ressort et la porter au rouge. Le fer échauffé brûle à son tour avec éclat en lançant de tous côtés de vives étincelles. L'extrémité incandescente du ressort se transforme en oxyde de fer, Fe^2O^3 , qui fond et tombe en gouttelettes tellement chaudes, qu'elles traversent une couche d'eau de plusieurs centimètres d'épaisseur et s'incrustent dans l'assiette. Cet oxyde constitue les parcelles incandescentes qui jaillissent de toutes parts, quand un forgeron martèle une barre de fer chauffée au rouge blanc.

Si on introduit, dans un flacon plein d'oxygène, une spirale faite avec un ruban de magnésium à l'extrémité duquel on a fixé un morceau

d'amadou qu'on allume, il y a combustion avec une flamme d'un éclat éblouissant ; le produit est de la magnésie MgO .

Remarque. — Dans les combustions précédentes, le charbon et le fer ont brûlé sans flamme parce qu'ils ne sont pas volatils (90). Les autres corps, étant volatils, ont brûlé avec flamme. L'éclat de la flamme du phosphore et de la flamme du magnésium tient à ce que les produits de la combustion (PhO^5 ou MgO) sont des corps solides qui se trouvaient portés au rouge blanc dans la flamme. La flamme du soufre était peu éclairante, parce que l'acide sulfureux produit est gazeux (voir le chapitre sur la flamme).

47 bis. Combustions lentes. — A côté de ces combustions vives, dans lesquelles les corps sont maintenus à l'incandescence, viennent se placer, sous le nom de combustions lentes, les phénomènes d'oxydation qui n'élèvent pas notablement la température des corps. Telle est l'oxydation lente du fer, qui, au contact de l'oxygène ou de l'air humide, donne la rouille $2Fe^2O^3, 3H_2O$; telle est aussi l'oxydation du phosphore, qui dans les mêmes conditions donne de l'acide phosphoreux, $PhO^5, 3H_2O$; celle du cuivre ou du plomb, à une température plus ou moins élevée.

De ce qui précède il résulte qu'une oxydation quelconque peut être désignée par le mot *combustion*. Cette extension d'un nom réservé d'abord aux oxydations dans lesquelles la température est portée jusqu'à l'incandescence est parfaitement justifiée ; car on ne peut pas trouver un caractère suffisant pour séparer des phénomènes chimiques analogues, dans une élévation de température plus ou moins grande, qui dépend souvent de circonstances étrangères aux réactions chimiques. En effet, pour qu'il y ait incandescence, il ne suffit pas qu'il y ait une grande quantité de chaleur dégagée, il faut encore que cette chaleur se produise très rapidement et que de plus elle n'ait pas à échauffer un trop grand poids de matière. Si ce poids augmente, si de plus la rapidité de la combustion diminue, l'élévation de la température pourra être très faible ou même insensible. C'est ainsi qu'un morceau de charbon qui présente un éclat éblouissant quand il brûle dans un jet d'oxygène est à peine rouge dans l'air où sa combustion est lente, et où la chaleur dégagée est en partie employée à échauffer l'azote mêlé à l'oxygène.

48. Chaleur de combustion. — Un corps, en se combinant avec l'oxygène pour former un composé défini, dégage toujours la même quantité de chaleur, quelles que soient les circonstances dans lesquelles se fait la combustion. Tel est le premier résultat acquis à la science par les recherches de Lavoisier et d'un grand nombre de physiciens, qui ont cherché après lui à déterminer la chaleur de combustion des corps.

Les différents corps combustibles dégagent à égalité de poids, en brûlant, des quantités de chaleur différentes ; c'est ce que nous montre le tableau suivant :

1 gr. d'hydrogène dégage en donnant de l'eau en vapeur	29500	calories.
1 gr. de charbon de bois dégage en formant de l'acide carbonique. . .	8000	id.
1 gr. de phosphore ordinaire dégage en formant l'acide phosphorique.	5870	id.
1 gr. de soufre ordinaire dégage en formant l'acide sulfureux	2160	id.
1 gr. d'oxyde de carbone dégage en passant à l'état d'acide carbonique.	2455	id.
1 gr. de protocarbure d'hydrogène dégage en brûlant	13125	id.
1 gr. de bicarbure d'hydrogène dégage en brûlant.	11950	id.
1 gr. d'alcool dégage en brûlant	7160	id.

Des expériences analogues faites sur la houille, le coke, la tourbe et le bois, ont montré que la houille dégage en brûlant une quantité de chaleur qui, suivant la proportion d'hydrogène qu'elle contient, peut varier de 7300 à 8900 calories. La chaleur donnée par le coke peut varier avec sa nature de 6500 à 7500 calories. Celle du bois sec varie de 2600 à 3000. La tourbe enfin peut donner 5000 à 5400 calories.

A égalité de chaleur dégagée, le combustible qui brûle le plus vite produit la température la plus élevée.

48 bis. Historique de la combustion. — Le rôle de l'oxygène dans la combustion n'est connu que depuis la fin du siècle dernier ; il a été mis en évidence par Lavoisier, qui, pendant plusieurs années, eut à lutter contre la théorie du *phlogistique*, propagée par Stahl et admise à cette époque par tous les chimistes. Dans cette théorie, tous les corps combustibles étaient considérés comme formés d'un corps non combustible, uni à un fluide inflammable que l'on appelait le *phlogistique*. D'après cela, l'étain contiendrait du phlogistique uni à l'oxyde d'étain ; en brûlant à l'air, ce métal perdrait son phlogistique, et l'oxyde obtenu serait l'étain *déphlogistiqué*. — Si cet oxyde d'étain, chauffé avec du charbon, reproduit l'étain métallique, c'est, disait-on, parce qu'il emprunte du phlogistique au charbon qui en est très riche.

Cette théorie ne tenait pas compte d'un fait capital : l'augmentation de poids de l'étain qui s'oxyde, ou la diminution de poids de l'oxyde d'étain qui se réduit. Ce fait avait cependant été remarqué dès 1650 par Jean Rey, médecin du Périgord, mais il était complètement oublié.

L'introduction de la balance dans les laboratoires devait mettre en évidence le défaut de la théorie du phlogistique, et conduire à une nouvelle explication des phénomènes de la combustion. Aussi Lavoisier montrait-il, dès 1774, par la calcination de divers métaux, et en particulier de l'étain, en vase clos, que ces corps augmentent de poids en passant à l'état d'oxyde, et que cette augmentation de poids du métal est égale à la perte de poids que subit l'air contenu dans les vases. La même année, un autre chimiste, Bayen, portait un nouveau coup à la théorie de Stahl, en prouvant que l'oxyde de mercure chauffé dans une cornue reproduit du mercure sans addition de charbon ni d'aucune autre substance capable de fournir du phlogistique.

Restait une dernière difficulté : la combustion est-elle due à l'air lui-même, ou seulement à l'un de ses éléments ? Lavoisier résolut cette

question en démontrant que la combustion résulte de l'absorption, non pas de l'air, mais d'un gaz particulier, l'*oxygène*, dont il venait de constater l'existence dans l'air. L'*oxygène* est donc l'agent par excellence des combustions, c'est lui qui s'unit au corps qui brûle, et le poids du produit de la combustion est égal à la somme des poids du corps combustible et de l'*oxygène*. Ainsi fut établie la nouvelle théorie de la combustion, que son auteur devait bientôt compléter par la découverte, non moins importante, du rôle de l'*oxygène* dans la respiration.

49. Respiration. — Lavoisier démontra en effet, en 1777, que la respiration des animaux est un phénomène de combustion lente : le sang veineux abandonne dans les poumons de l'acide carbonique, et prend en échange de l'*oxygène* qui, circulant avec le sang jusque dans les vaisseaux capillaires des divers organes, y brûle l'excès de carbone qui doit être expulsé. Cette combustion lente est l'origine de la chaleur animale.

Quand la respiration est très-active, la température du corps reste constante, et notablement supérieure en général à la température ambiante, c'est ce qu'on rencontre dans les animaux à sang chaud. Quand la respiration est lente, la température suit les variations de la température des corps environnants, ainsi qu'on l'observe dans les animaux à sang froid.

50. Applications. — Pour résumer les applications de l'*oxygène*, il faudrait passer en revue tous les corps que nous avons à étudier. Nous verrons, à propos de l'hydrogène et du gaz de l'éclairage, comment on peut l'utiliser pour produire soit de très hautes températures, soit un très bel éclairage, et à propos de l'air, dont il est le principe actif, comment il intervient dans la plupart des phénomènes qui se produisent à la surface du globe.

51. Extraction de l'oxygène de l'air. — On a naturellement cherché à extraire l'*oxygène* de l'air, où il se trouve à l'état de simple mélange avec l'azote ; mais comme on ne connaît aucun corps capable de s'emparer uniquement de ce dernier gaz, on est obligé, pour extraire l'*oxygène*, de le faire entrer d'abord dans une combinaison d'où l'on puisse le retirer par la chaleur.

1° Procédé de M. Boussingault. — M. Boussingault a proposé de faire passer de l'air sur de la baryte, qui, chauffée au rouge sombre dans un tube de porcelaine, absorbe l'*oxygène* et se change en bioxyde de barium. A cette température le bioxyde de barium a déjà une tension de dissociation sensible, de sorte qu'en faisant le vide dans le tube qui le contient on peut lui enlever la moitié de son *oxygène*, et le ramener à l'état de baryte capable de réabsorber de nouveau l'*oxygène* de l'air.

Si on chauffe le bioxyde de barium au rouge vif, il dégage la moitié de son *oxygène* sans qu'on ait besoin de faire le vide, parce qu'à cette température la tension de dissociation du composé est supérieure à la pression

atmosphérique. Il suffit de laisser ensuite l'appareil revenir à la température du rouge sombre pour que l'absorption de l'oxygène puisse recommencer. Mais la baryte qui a été aussi chauffée un certain nombre de fois au rouge vif perd peu à peu la propriété d'absorber l'oxygène par suite d'une contraction à cette température élevée. La baryte qui n'a été portée qu'au rouge sombre pendant l'absorption ou l'extraction du gaz oxygène conserve toute sa propriété absorbante.

Ces faits établis par M. Boussingault fournissent un moyen de préparer de grandes quantités d'oxygène emprunté à l'air.

2° Procédé de MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray. — MM. H. Sainte-Claire Deville, et Debray ont prouvé qu'on peut extraire l'oxygène de l'acide sulfurique, dont tout l'oxygène est, en définitive, emprunté à l'air. Dans l'appareil employé (fig. 33), l'acide coule goutte à goutte dans

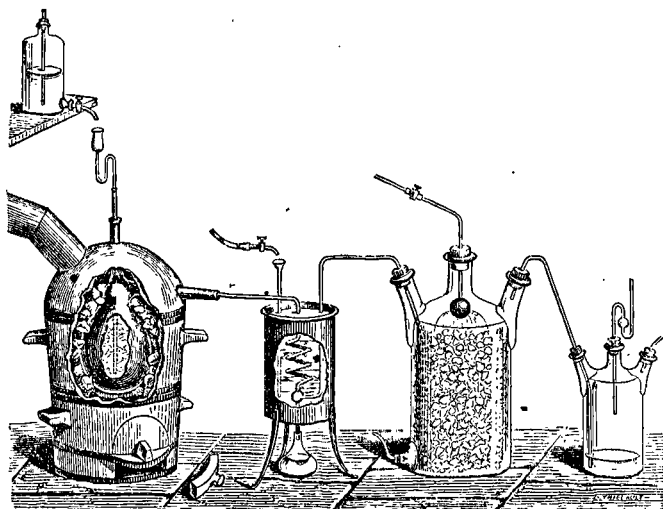
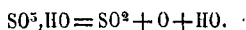


Fig. 33. — Préparation de l'oxygène par la décomposition de l'acide sulfurique.

un tube de platine, qui pénètre dans la tubulure supérieure d'une cornue de grès, remplie de rognures de platine ou de fragments de brique, destinés à rendre la température bien égale en tous les points. Il se produit là un dédoublement de l'acide sulfurique en acide sulfureux et en oxygène. On peut le représenter par la formule.



Les deux gaz et la vapeur d'eau s'échappent, avec un peu d'acide non décomposé, par le col de la cornue, pour aller dans un serpentin où l'acide sulfurique entraîné se condense, tandis que l'acide sulfureux,

mêlé à l'oxygène, va se dissoudre dans un grand flacon plein de pierre ponce constamment arrosée d'eau ; l'oxygène se dégage parfaitement pur.

Procédé de MM. Tessié du Mothay et Maréchal. — MM. Tessié du Mothay et Maréchal font passer de l'air sur un mélange de bioxyde de manganèse et de soude chauffé dans une cornue cylindrique de terre, la matière absorbe de l'oxygène et se transforme en manganate. En faisant ensuite passer un courant de vapeur d'eau, on détermine le dégagement de l'oxygène absorbé dans la première opération, et la matière se trouve ramenée à l'état de mélange de bioxyde de manganèse et de soude prêt à absorber de nouveau de l'oxygène. Le mélange a besoin d'être révivifié au bout d'un certain temps, parce que la soude, absorbant l'acide carbonique de l'air, se change peu à peu en carbonate et que d'ailleurs elle coule lentement vers la base de la cornue, se séparant ainsi du bioxyde de manganèse.

OZONE.

52. Ozone. — En 1840, M. Schœnbein constata que l'oxygène dégagé dans la décomposition de l'eau par la pile possède une odeur particulière et un pouvoir oxydant plus énergique que l'oxygène ordinaire. Il appela *ozone* (ὄζω, je sens) l'oxygène ainsi modifié. Déjà en 1783 van Marum avait remarqué que l'oxygène renfermé dans un tube de verre soumis à l'action d'une série d'étincelles électriques acquiert une odeur particulière et possède la propriété de se combiner avec le mercure à la température ordinaire. Cette expérience était complètement oubliée, lorsque M. Schœnbein a fait connaître les propriétés curieuses de l'ozone et appelé l'attention sur le rôle qu'il peut jouer dans l'atmosphère, si, comme on le croit, ce corps y existe constamment en petite quantité. L'intérêt excité par la découverte de l'ozone a provoqué les remarquables travaux de M. de Marignac, de MM. Ed. Becquerel et Fremy, puis de MM. Andrews et Tait, de M. de Babo, de M. Soret, etc. Nous allons résumer rapidement les résultats acquis définitivement à la science.

53. Modes de production de l'ozone :

1° Par la pile. — La décomposition de l'eau par la pile donne de l'oxygène contenant un peu d'ozone, à la condition que l'électrode positive soit formée d'un métal inoxydable et que l'eau ne contienne aucun corps susceptible d'absorber l'oxygène. Les électrodes sont ordinairement formées par des lames d'or ou de platine. Le plomb peut aussi être employé avec avantage. L'eau acidulée, contenant un peu d'acide chromique, paraît donner plus d'ozone que l'eau acidulée ordinaire. La quantité d'ozone obtenue est d'ailleurs d'autant plus grande que la température est plus basse : aussi on entoure d'eau froide le tube où se produit la décomposition (*fig. 34*) ; l'oxygène ozonisé qui se dégage se lave en passant dans plusieurs petits tubes contenant de l'eau.

2° Par les étincelles électriques. — Si l'on fait passer une série d'étincelles à travers de l'oxygène contenu dans un tube où l'on a soudé deux fils de platine (*fig. 35*), et qui plonge dans une dissolution d'iodure de potassium, il se forme de l'ozone qui est lentement absorbé : on peut ainsi ozoniser la plus grande partie de l'oxygène.

On peut également ozoniser de l'oxygène sec en y faisant passer une série

d'étincelles électriques. MM. Andrews et Tait, et M. de Babo, ont reconnu qu

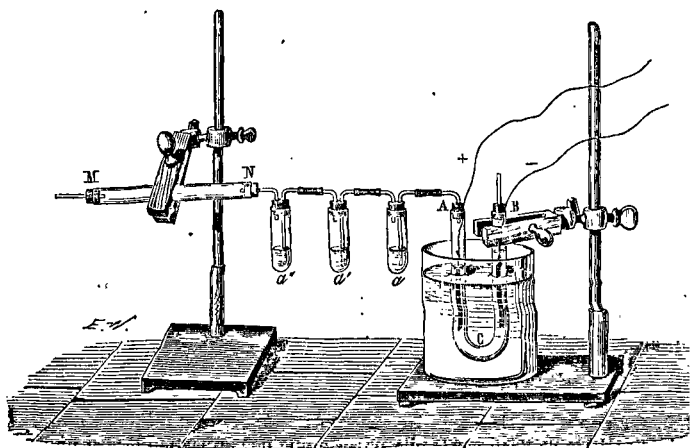


Fig. 34. — Production de l'ozone par la décomposition de l'eau.

pour avoir le maximum d'effet il fallait non pas des étincelles brillantes, ma un courant d'électricité diffuse. L'appareil employé par M. Berthelot est formé d'un tube large *c* (fig. 35 bis), auquel sont soudés deux tubes à dégagement *a*, *b*. Dans le tube *c* plonge un tube *d* de moindre diamètre et plein d'eau rendue conductrice par de l'acide sulfurique. Ce tube renflé en *o* est rodé à l'émeri sur le premier de manière à former en ce point une fermeture hermétique. Le tout est plongé dans une éprouvette *E* également remplie d'eau acidulée conductrice.

Les électrodes (+, -) plongent dans le tube *d* et dans le liquide de l'éprouvette.

La décharge diffuse (*effluve*) se produit dans l'espace annulaire compris entre les tubes *a* et *d*; elle agit sur l'oxygène qui y arrive par *b* et en sort par *c*.

3° Par les oxydations lentes. — L'oxydation lente du phosphore au contact de l'air humide est to

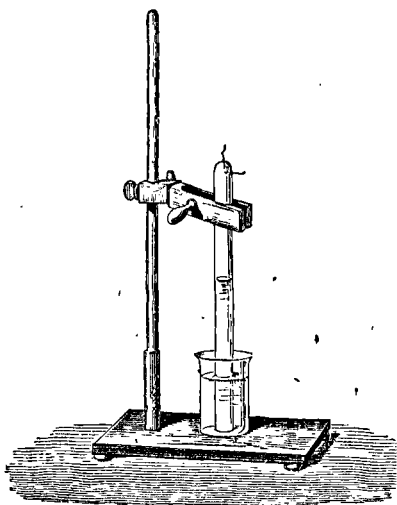


Fig. 35. — Production de l'ozone par une série d'étincelles.

jours accompagnés de la production d'une certaine quantité d'ozone.

4° *Par le bioxyde de baryum.* — L'acide sulfurique, agissant sur le bioxyde de baryum à froid, donne de l'oxygène contenant de l'ozone (M. Houzeau).

NATURE DE L'OZONE. — Comme l'ozone avait d'abord été produit dans l'air, M. Schœnbein pensa que l'ozone était un composé azoté. M. de Marignac a démontré l'inexactitude de cette hypothèse : il produit de l'ozone en décomposant par la pile, de l'eau, privée d'air par une longue ébullition, et recouverte d'une couche d'huile : l'ozone se produit en égale quantité pendant toute la durée de la décomposition.

MM. Becquerel et Fremy ont montré que l'ozone est une modification allotropique de l'oxygène, en ozonisant par une série d'étincelles électriques de l'oxygène pur dans un tube de verre scellé à la lampe.

MM. Andrews et Tait et M. de Babo ont constaté que l'ozone est de l'oxygène condensé ; en effet, quand on fait passer une série d'étincelles électriques dans l'oxygène, le volume du gaz diminue au fur et à mesure que la quantité d'ozone formé augmente. Il redevient ce qu'il était d'abord quand on détermine la destruction de l'ozone par la chaleur ou par un corps non susceptible de l'absorber.

54. Préparation de l'ozone. — C'est au moyen de l'effluve électrique passant dans l'appareil de M. Berthelot (fig. 56), que l'on obtient le plus aisément de notables quantités d'ozone. On y fait passer très lentement l'oxygène. La proportion de l'ozone obtenu dépend de la température à laquelle on opère. A la température de 20°, on n'ozonise guère que 0,10 de l'oxygène ; à 0° on en ozonise 0,15 ; à 25° environ 0,12 et à 88° environ 0,50.

55. Propriétés physiques. — Ce gaz, qui paraît incolore sous une petite épaisseur, est en réalité d'une couleur bleue qui rappelle la couleur bleue du ciel. Il suffit pour la rendre manifeste d'interposer entre l'œil et une surface blanche un tube de 2 mètres de long traversé par un courant d'oxygène sortant de l'appareil à effluve de M. Berthelot (MM. Hautefeuille et Chappuis). Ce gaz a une odeur forte et pénétrante ; respiré même en faible proportion, il provoque une inflammation des muqueuses. Sa densité est 1,6, $1 \frac{1}{2}$ fois celle de l'oxygène.

Quand on le comprime lentement à 0° dans l'éprouvette T de l'appareil Cailletet (fig. 57), le gaz refoulé dans le tube capillaire devient bleu d'azur, et cette coloration s'accroît au fur et à mesure qu'on réduit le volume du gaz ; elle devient bientôt bleu indigo. Si on détend brusquement le gaz comprimé à 75 atmosphères, on observe un épais brouillard blanc, signe d'une liquéfaction et même d'une solidification. Ce gaz paraît être un peu moins facile à liquéfier que l'acide carbonique. Comprimé rapidement, l'ozone se décompose avec dégagement de chaleur et de lumière : forte détonation, accompagnée d'un éclair jaunâtre. Un mélange d'oxygène, d'ozone et d'acide carbonique comprimés dans l'éprouvette T de l'appareil Cailletet

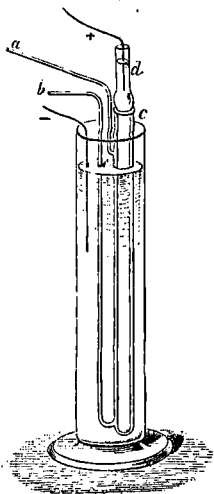


Fig. 59.—Appareil de M. Berthelot pour la production de l'ozone par l'effluve.

donne un liquide coloré en bleu par l'ozone MM. Hautefeuille et Chappuis).

L'ozone a des propriétés oxydantes bien supérieures à celles de l'oxygène.

L'ozone sec oxyde l'iode et le mercure. L'ozone humide oxyde à froid, non seulement les métaux facilement oxydables, comme le fer, l'étain et le plomb, mais encore l'argent, en les faisant passer au maximum d'oxydation.

Il transforme l'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique en acide sulfurique, les sels de protoxyde de fer en sels de sesquioxyde.

Une goutte d'ammoniaque versée dans un flacon d'oxygène ozonisé y produit des fumées blanches d'azotite d'ammoniaque. Il décolore le sulfate d'indigo.

L'ozone sec se décompose à 250°. Humide, il se décompose à 100°.

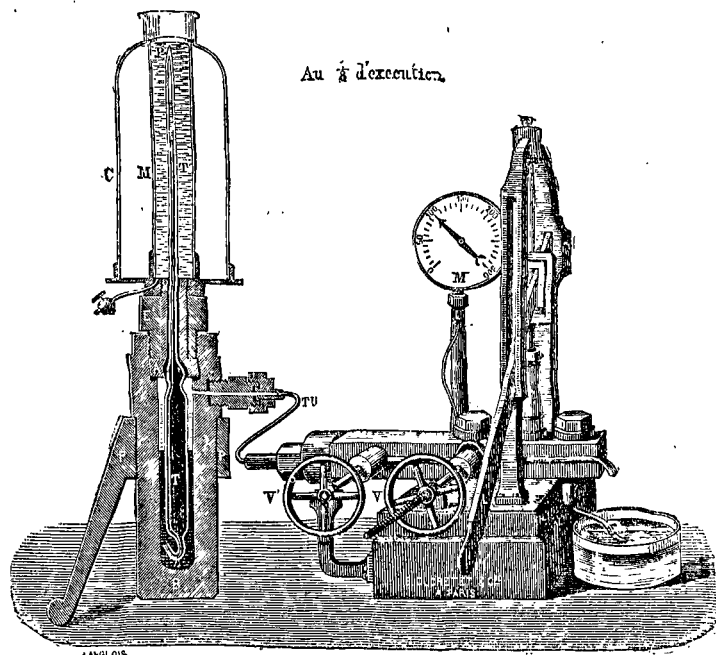


Fig. 37 — Appareil Cailletet pour la liquéfaction des gaz

Plusieurs corps décomposent l'ozone par simple contact sans subir d'altération : le charbon en poudre, l'argent sec et les bioxydes de cuivre ou de manganèse.

L'ozone au contact de l'eau oxygénée en solution concentrée passe à l'état d'oxygène ordinaire, en décomposant une quantité de bioxyde d'hydrogène capable de dégager un volume d'oxygène égal à celui de l'ozone. Il en résulte que dans les circonstances où ces deux corps peuvent prendre naissance simultanément, on ne rencontre que des traces de chacun d'eux.

Quand l'ozone est décomposé par un corps susceptible de l'absorber, comme l'iodure de potassium, le volume du gaz ne change pas; l'ozoné se dédouble en oxygène libre dont le volume est égal à celui de l'ozone et en oxygène

absorbable qui disparaît. D'après les récentes expériences de M. Soret, la densité de l'ozone serait égal à 1,5⁴.

L'ozone est formé de 3 volumes d'oxygène condensés en 2 vol. avec absorption de 14,800 calories pour 24 grammes ou 1 équivalent d'ozone (M. Berthelot).

56. Réactifs de l'ozone. — L'ozone décompose l'iodure de potassium en présence de l'eau ; il s'unit au potassium pour fournir de la potasse, et met l'iode en liberté. Cette réaction a été utilisée pour reconnaître la présence de l'ozone : un papier amidonné, imprégné d'iodure de potassium, bleuit dans l'oxygène contenant de l'ozone. Une dissolution d'iodure de potassium, contenant de l'amidon, se colore au contact de simples traces d'ozone. Si l'action de l'ozone se prolonge, la coloration bleue peut disparaître par suite de l'oxydation de l'iode et de la formation d'iodate de potasse.

On dose l'ozone à l'aide d'une solution d'acide arsénieux titrée de manière que 1^{cc} absorbe 1^{cc} d'oxygène. On ajoute d'abord un excès de cette liqueur, et on détermine ensuite par le permanganate de potasse la quantité d'acide arsénieux qui n'a pas été oxydée.

Le papier amidonné et ioduré a l'inconvénient de se colorer, ainsi que l'a montré M. Cloëz, sous d'autres influences que l'ozone : ainsi il bleuit sous l'influence des vapeurs nitreuses qui oxydent le potassium ; il bleuit sous l'influence des huiles essentielles exhalées par certaines plantes, et aussi sous l'influence d'une vive insolation.

M. Houzeau a proposé l'emploi du papier de tournesol, coloré en rouge vineux et imprégné d'iodure de potassium ; ce papier passe au bleu sous l'influence de l'ozone, qui, décomposant l'iodure, donne de la potasse. Ce papier résiste, il est vrai, à l'action de la lumière, mais il bleuit comme le premier en présence des vapeurs nitreuses (Cloëz) : il n'est donc pas d'une certitude absolue quand il s'agit de démontrer l'existence de l'ozone dans l'atmosphère. Cependant l'ozone paraît exister dans l'atmosphère, car loin des villes l'air agit sur le papier ioduré, mais il perd cette propriété quand il a été chauffé à 260°. L'air chargé de vapeurs nitreuses continuerait à agir, même après avoir été chauffé.

AZOTE (Az)

Équiv. en poids = 14. Équiv. en vol. = 2 vol.

Les propriétés de l'azote ont été découvertes en 1772 par Rutherford.

57. État naturel. — Préparation. — Ce gaz existe à l'état, de simple mélange avec l'oxygène dans l'air atmosphérique, dont il forme les $\frac{4}{5}$ en volume. Il se trouve à l'état de combinaison dans un grand nombre de substances animales ou végétales, et dans quelques matières minérales.

C'est de l'air qu'on retire ordinairement l'azote, en utilisant l'affinité

⁴ *Antozone.* — Lorsque l'ozone est détruit par l'action d'un corps humide, il se produit un composé qui donne des fumées au contact d'un grand excès d'eau. Ce corps, que Schœnbein appelait *antozone*, n'est, suivant MM. de Babo et Weltzien, et suivant MM. C. Engler et O'Nasse, que du bioxyde d'hydrogène qui, en dissolution très-étendue, est plus stable qu'on ne l'avait cru jusqu'alors.

des corps combustibles pour l'oxygène. Les principales méthodes employées sont les suivantes :

1° PAR LE PHOSPHORE. — Dans une petite coupelle de terre placée sur un large bouchon de liège, flottant à la surface d'une cuve à eau (fig. 38), on met un morceau de phosphore, on l'enflamme, et on couvre le tout d'une cloche. Le phosphore brûle aux dépens de l'oxygène de l'air, en produisant des poussières blanches d'acide phosphorique anhydre, qui se dissolvent peu à peu dans l'eau. Au bout de quelques instants, le phosphore s'éteint, l'atmosphère s'éclaircit, et l'eau monte dans la cloche au fur et à mesure que le gaz se refroidit.

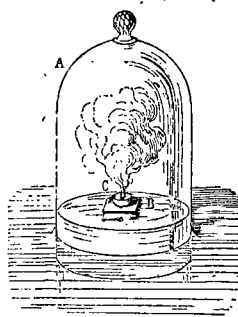


Fig. 38. — Préparation de l'azote par le phosphore.

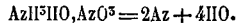
Remarque. — Dans le premier moment, par suite de la dilatation qui résulte de la chaleur produite par la combustion, une partie du gaz sort de la cloche, si on n'a pas la précaution de l'enfoncer dans l'eau.

L'azote, ainsi préparé, n'est pas complètement pur ; il contient encore une petite quantité d'oxygène et de l'acide carbonique. Pour le purifier, il faut introduire dans la cloche des bâtons de phosphore, et les y laisser séjourner pendant plusieurs heures. On se débarrasse ensuite des vapeurs de phosphore par quelques bulles de chlore, qui forment du chlorure de phosphore absorbable par l'eau. En agitant enfin le gaz avec une dissolution de potasse, on enlève l'excès de chlore et l'acide carbonique.

2° PAR LE CUIVRE. — Un procédé qui donne plus facilement de l'azote pur consiste à faire passer dans un tube de verre, rempli de planure de cuivre et chauffé au rouge, de l'air préalablement dépouillé de son acide carbonique ; le cuivre s'empare de l'oxygène, et l'azote se dégage pur. Pour faire l'expérience, on emploie la disposition indiquée dans la figure 59. L'air contenu dans un flacon A à deux tubulures en est chassé par de l'eau qui arrive par un tube droit à entonnoir. Avant de pénétrer dans le tube CD rempli de cuivre, il passe dans un tube à potasse B, qui retient l'acide carbonique. L'azote est recueilli dans une cloche F.

3° EMPLOI DE L'AZOTITE D'AMMONIAQUE. — Au lieu de retirer l'azote de l'air, on peut l'extraire de l'azotite d'ammoniaque, en chauffant ce sel dans une petite cornue de verre (fig. 40). L'oxygène et l'hydrogène, abandonnant l'azote, se combinent et forment de l'eau ; l'azote est mis en liberté¹. La réaction peut se représenter par la formule suivante :

¹ Au lieu d'azotite d'ammoniaque difficile à conserver, on peut employer un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'azolite de potasse. Ce dernier composé s'obtient facilement en faisant passer dans une dissolution de potasse l'acide azoteux qui résulte de l'action de l'acide azotique sur l'amidon, sous l'influence de la chaleur.



Nous verrons bientôt, en parlant de l'action du chlore sur l'ammoniaque (344), une autre réaction qui permet d'obtenir de l'azote pur.

58. Propriétés physiques. — L'azote est un gaz incolore, inodore

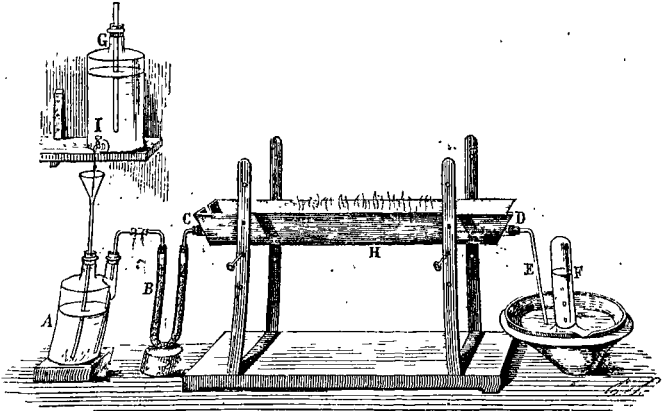


Fig. 59. — Préparation de l'azote par le cuivre.

et sans saveur. Sa densité par rapport à l'air est 0,9713 ; par suite, 1 litre d'azote pèse $1^{\text{er}}, 293 + 0,9713 = 1^{\text{er}}, 256$. L'eau n'en dissout que $\frac{1}{50}$ de

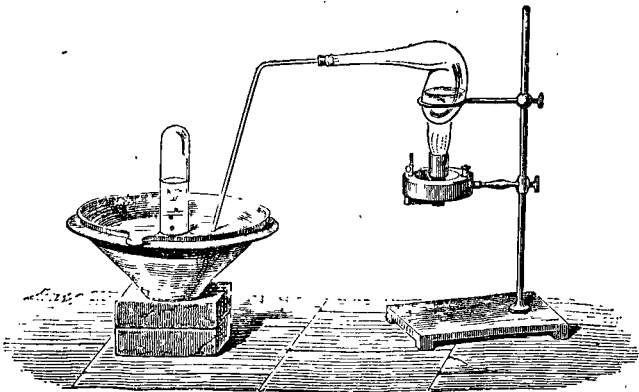


Fig. 40. — Préparation de l'azote par l'azotite d'ammoniaque.

son volume à 0° ; 1 litre de ce liquide dissout donc 20 centimètres cubes d'azote, et le coefficient de solubilité à 0° de ce gaz est 0,020. L'azote comprimé sous la pression de 200 atmosphères à la température de

15°, puis subitement détendu, se condense en un brouillard formé de gouttelettes liquides (M. Cailletet).

59. Propriétés chimiques. — L'azote éteint les corps en combustion. Il partage cette propriété avec l'acide carbonique: aussi l'a-t-on souvent confondu avec ce gaz; il s'en distingue en ce qu'il ne trouble pas l'eau de chaux. De ce qu'il n'entretient pas la combustion, on peut conclure qu'il n'entretiendra pas la respiration; en effet, les animaux plongés dans une atmosphère d'azote périssent asphyxiés, faute d'oxygène.

A la température ordinaire, l'azote libre ne se combine directement avec aucun corps, il ne peut entrer en combinaison qu'en absorbant de la chaleur. — A une température convenablement élevée, l'azote se combine, comme la montra M. H. Sainte-Claire Deville, avec le bore et avec plusieurs métaux, tels que le titane et le magnésium. — Sous l'influence d'une série d'étincelles électriques passant dans un tube (fig. 41), il s'unit, soit avec de l'oxygène, pour former l'acide hypoazo-

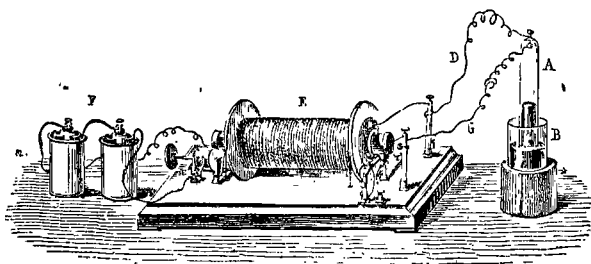


Fig. 41. — Combinaison de l'oxygène et de l'azote par une série d'étincelles électriques.

tique, soit avec l'hydrogène, pour former l'ammoniaque. L'azote et l'oxygène se combinent de même sous l'influence de l'électricité atmosphérique, en présence de la vapeur d'eau, et donnent de l'acide azotique; celui-ci s'unit à l'ammoniaque, dont l'origine sera indiquée plus tard: de là l'existence de l'azotate d'ammoniaque dans les pluies d'orage.

L'azote est absorbé sous l'influence des effluves électriques par la benzine, l'essence de térébenthine, le gaz des marais, l'acétylène et beaucoup d'autres matières organiques. Les produits ainsi obtenus dégagent de l'ammoniaque quand on les chauffe (M. Berthelot).

60. Applications. — Dans les laboratoires, l'azote est constamment employé pour remplacer l'air des vases où l'on veut conserver des substances organiques à l'abri du contact de l'oxygène, qui les altérerait.

De ce que nous ignorons quelle part l'azote prend aux actions qu'exerce l'atmosphère sur les différents corps, et de ce que nous ne savons pas le faire entrer en combinaison, il ne faudrait pas conclure que c'est un gaz complètement inerte. Son rôle dans l'air nous paraît, il est vrai,

analogue à celui de l'eau que l'on ajoute au vin pour tempérer son action enivrante; il semble uniquement destiné à modérer l'action comburante de l'oxygène dans la respiration, ainsi que dans tous les phénomènes d'oxydation; mais il intervient en réalité d'une manière beaucoup plus active, car il constitue un des éléments essentiels d'un certain nombre de matières minérales ou végétales, et de la plupart des matières animales. Les carnivores empruntent à la chair des herbivores l'azote qui leur est nécessaire; quand on les nourrit avec des aliments dépourvus d'azote, ils s'affaiblissent rapidement et ne tardent pas à mourir. Si la chair des herbivores est azotée, c'est que les plantes dont ces derniers se nourrissent ont emprunté de l'azote à l'atmosphère, soit directement, soit par l'intermédiaire de composés azotés, formés aux dépens de l'air.

AIR

61. Propriétés physiques. — L'air est incolore sous une petite épaisseur, et bleuâtre sous une épaisseur très-grande; il est inodore et sans saveur. Sa densité rapportée à celle de l'eau est $\frac{1}{772}$; c'est à la densité de l'air prise pour unité que l'on compare celle des différents gaz.

1 litre d'air sec à 0°, sous la pression de 0^m,760, pèse 1^{gr},293. — A la température t et sous la pression H , son poids est

$$1^{\text{gr}},293 \times \frac{1}{1+0,00367t} \times \frac{H}{760}$$

62. Composition. — La composition de l'air n'est connue que depuis la fin du siècle dernier. Les anciens le regardaient comme un élément, et le croyaient dénué de pesanteur. En 1640, Galilée démontra que l'air est pesant en prouvant que, lorsqu'on comprime de l'air dans un récipient, celui-ci augmente de poids; en 1669, un chimiste anglais, J. Mayow, soupçonna la présence dans l'air d'un principe plus spécialement propre à entretenir la combustion; mais il n'en put donner la démonstration. C'est seulement un siècle plus tard que Lavoisier démontra que l'air est formé de deux gaz différents, par l'expérience célèbre que nous allons décrire.

EXPÉRIENCE DE LAVOISIER. — Lavoisier mit du mercure (4 onces) dans un ballon de verre dont le col, très long, était doublement recourbé. Ce ballon fut placé sur un fourneau (fig. 42), de façon que l'extrémité du col vint aboutir dans le haut d'une cloche, aux trois quarts remplie d'air et reposant sur la cuve à mercure. En aspirant avec un tube recourbé, on avait retiré une petite quantité d'air de la cloche, de sorte que le mercure s'y élevait plus haut que dans la cuve; le niveau c , d , du mercure dans cette cloche, fut noté exactement, ainsi que la température et la pression. L'expérience étant ainsi préparée, Lavoisier chauffa le mercure à son point d'ébullition, et maintint le feu pendant douze

jours. Dès le second jour, le mercure se couvrit de pellicules rouges, dont le nombre augmenta jusque vers le septième ou huitième jour. Au bout du douzième jour, comme les pellicules ne paraissaient plus augmenter, Lavoisier laissa refroidir l'appareil et vit le mercure monter dans la cloche bien plus haut qu'avant l'expérience. Le volume total de l'air s'était réduit d'environ $\frac{1}{6}$ (de 50 pouces cubiques à 42 ou 43 pouces). Le gaz restant était impropre à la combustion et à la respiration; il avait toutes les propriétés de l'azote, récemment découvert par Rutherford. Quant aux pellicules rouges, elles furent rassemblées et pesées (leur poids était de 45 grains), puis chauffées dans une très-petite cornue, munie d'un tube abducteur qui se rendait dans une éprouvette placée

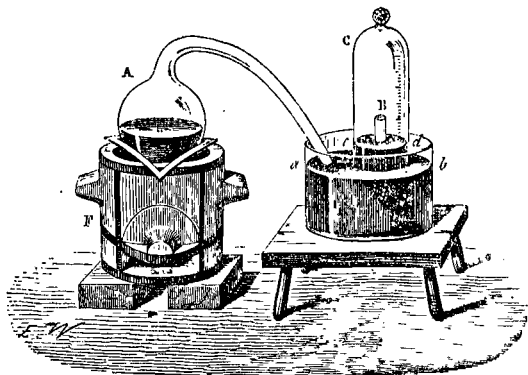


Fig. 42. — Composition de l'air. (Expérience de Lavoisier.)

sur le mercure. La matière rouge se décomposa en mercure (41, 5 grains), qui vint se condenser dans le col de la cornue, et en un gaz (7 à 8 pouces cubiques), qui se rassembla dans l'éprouvette et auquel on reconnut toutes les propriétés de l'oxygène. Le mélange des deux gaz reproduisait de l'air ordinaire.

Lavoisier avait ainsi fait successivement l'analyse et la synthèse de l'air; son expérience était bien plus concluante que celle par laquelle Scheele démontrait, à la même époque, que l'air diminue de volume au contact des sulfures alcalins et laisse un résidu gazeux impropre à la combustion et à la respiration. Dans cette expérience, en effet, le principe respirable et comburant avait été absorbé, comme dans celle de Lavoisier, mais il était impossible de remettre en liberté ce principe comburant, et de montrer ainsi les éléments de l'air séparés.

Aucune de ces deux méthodes ne pouvait d'ailleurs donner les proportions exactes suivant lesquelles l'azote et l'oxygène sont mélangés. Dans celle de Lavoisier, la dissociation de l'oxyde de mercure, déjà sensible à la température à laquelle on opère, ne permet pas l'absorption complète

de l'oxygène ; dans celle de Scheele, un peu d'azote peut être absorbé par les sulfures.

On emploie aujourd'hui, pour déterminer la composition exacte de l'air, des méthodes à la fois très-simples et très-précises ; les unes sont fondées sur la mesure des volumes, les autres sur la mesure des poids.

63. Analyse de l'air en volume. — 1° PAR LE PHOSPHORE A FROID.

— Dans une éprouvette graduée, reposant sur l'eau, et contenant 100^{cc} d'air, on fait passer un long bâton de phosphore humide (fig. 43) ; l'oxy-

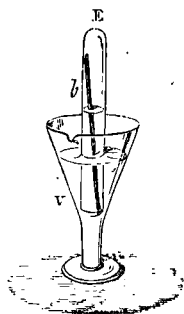


Fig. 45. — Analyse de l'air par le phosphore à froid.

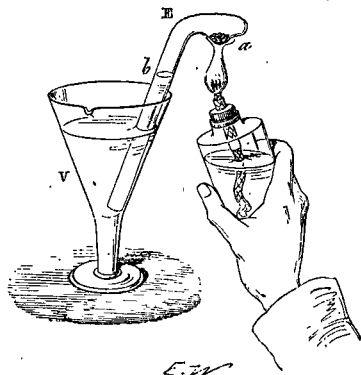


Fig. 44. — Analyse de l'air par le phosphore à chaud.

gène, en se combinant avec le phosphore, forme de l'acide phosphoreux qui se dissout dans l'eau. Au bout d'une heure environ, le phosphore n'est plus entouré de fumées blanches, et n'est plus lumineux dans l'obscurité ; on le retire, et en mesurant le nouveau volume du gaz ramené à la pression initiale, on constate qu'il est formé de 79^{cc} d'azote : il a donc disparu 21^{cc} d'oxygène ; on en conclut que l'air est formé de 79 d'azote pour 21 d'oxygène.

2° PAR LE PHOSPHORE A CHAUD. — L'analyse se fait bien plus rapidement quand on opère de la manière suivante. Dans une cloche courbe (fig. 44), contenant un volume déterminé d'air, et reposant sur l'eau, on fait passer, à l'aide d'un fil de fer, un petit morceau de phosphore. Dès que ce corps est arrivé dans la partie recourbée, on retire le fil de fer et avec une lampe à alcool on chauffe le phosphore, d'abord avec précaution pour vaporiser l'eau qu'il avait entraînée, puis rapidement, de manière à enflammer la vapeur de phosphore. On voit alors une flamme pâle s'avancer progressivement en absorbant l'oxygène ; elle sépare l'air qui contient encore de l'oxygène de celui qui n'en contient plus ; quand elle est descendue jusqu'au niveau de l'eau, l'expérience est terminée. Dès que l'appareil est refroidi, on peut constater que le résidu est formé de 79 volumes d'azote pour 100 d'air.

3° PAR L'ACIDE PYROGALLIQUE ET LA POTASSE. — L'acide pyrogallique, en présence d'un excès de potasse, jouit de la propriété d'absorber l'oxygène; cette propriété, signalée par M. Chevreul, a été appliquée par M. Liebig à l'analyse de l'air. On remplit presque complètement d'air une éprouvette graduée, sur la cuve à mercure; on y introduit ensuite une dissolution de potasse caustique, et une dissolution d'acide pyrogallique faite au moment même. On bouche le tube avec le doigt et on agite: l'acide pyrogallique absorbe l'oxygène et se colore en brun. En écartant un peu le doigt sous le mercure, on voit le liquide monter dans le tube, pour combler le vide laissé par l'absorption de l'oxygène. Une fois que le volume ne change plus, on transporte le tube sur la cuve à eau et on ôte le doigt; la liqueur brune, plus lourde que l'eau, tombe au fond de la cuve; on agite un instant le tube pour bien laver les parois, et on mesure le gaz après avoir amené le niveau à être le même à l'intérieur et à l'extérieur: on trouve encore 79 d'azote pour 100 volumes d'air.

4° MÉTHODE EUDIOMÉTRIQUE. — L'eudiomètre à eau, ou eudiomètre de Gay-Lussac, se compose d'un gros tube de cristal épais AB (fig. 45), fixé à ses deux extrémités, dans des montures de cuivre C, D, munies de robinets R, R, et terminées par des entonnoirs. L'entonnoir de la monture inférieure sert de pied à l'appareil: la monture supérieure est traversée par une tige de cuivre isolée *b*, qui se termine dans le voisinage de la paroi métallique intérieure. Les deux montures sont réunies par une règle métallique divisée *a*, qui sert de corps conducteur à l'électricité. A cet appareil, qui constitue l'eudiomètre proprement dit, se trouve joint un long tube mesureur E, E, partagé en 200 parties d'égale capacité, et terminé inférieurement par une monture, qui peut se visser au centre de l'entonnoir supérieur.

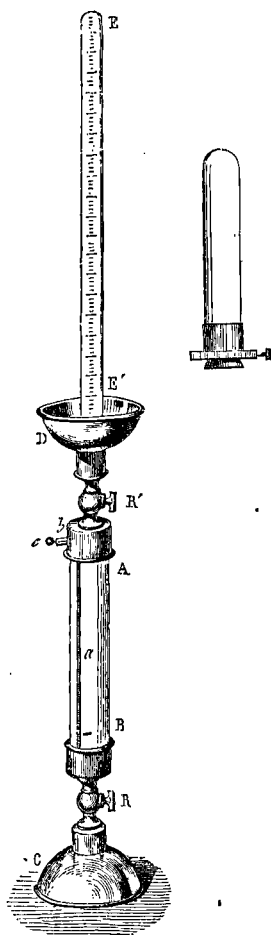


Fig. 45. — Eudiomètre à eau.

Enfin, une petite éprouvette, ou *jauge* J, d'une capacité égale à 100 di-

visions du tube gradué, sert à mesurer les gaz que l'on veut introduire. Elle porte une monture en cuivre, à coulisse, dans laquelle glisse une lame, dont une moitié est pleine et l'autre percée d'une large ouverture; on peut à volonté ouvrir ou fermer la jauge.

Pour faire une analyse, on commence par plonger l'eudiomètre verticalement dans l'eau, après en avoir ouvert les robinets; quand tout l'air a été chassé, on ferme, sous l'eau, le robinet de la monture supérieure, et on relève l'appareil pour le mettre sur la planchette de la cuve. On prend alors la jauge pleine d'air, on en ferme l'ouverture; puis, après l'avoir retournée et plongée dans l'eau, de manière à laisser échapper l'excès de gaz logé dans la garniture, on la porte sous l'entonnoir inférieur et on ouvre: l'air monte dans l'eudiomètre. On fait ensuite arriver l'hydrogène dans la jauge, employée comme une éprouvette ordinaire, et, en opérant avec les mêmes précautions, on fait passer ce gaz dans l'eudiomètre. L'expérience étant ainsi préparée, il faut exciter une étincelle électrique dans le mélange, en approchant de la tige isolée le plateau d'un électrophore. La combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène se produit avec chaleur et lumière; puis l'eau monte, et comble le vide qui résulte de la condensation de la vapeur.

Pour mesurer le volume du gaz restant, on visse au centre de l'entonnoir supérieur le tube mesureur *EE'*, plein d'eau, et, après avoir fermé le robinet inférieur, on ouvre le robinet supérieur; le gaz monte dans ce tube gradué; on le dévisse alors, on le bouche avec le pouce, et on le porte sur la cuve à eau, ou dans une large éprouvette à pied, de manière que le niveau soit le même à l'intérieur du tube et à l'extérieur. On constate ainsi qu'il reste 157 vol. de gaz: 65 vol. ont donc disparu pour former de l'eau; or, l'eau étant formée de 2 vol. d'hydrogène, combinés avec 1 vol. d'oxygène, on en doit conclure que le tiers de 65, c'est-à-dire 21 vol. d'oxygène, se sont combinés avec 42 vol. d'hydrogène. Il y a donc 21 vol. d'oxygène, et par suite 79 vol. d'azote, dans les 100 vol. d'air analysés, qui contenaient l'azote et l'oxygène à l'état de simple mélange (69).

On peut d'ailleurs constater directement l'existence de 79 vol. d'azote; en effet, après la disparition de 42 vol. d'hydrogène, il reste 58 vol. du même gaz: si donc on ajoute au résidu $\frac{58}{2} = 29$ vol. d'oxygène, et qu'on excite l'étincelle, il ne doit rester que 79 vol., qui sont de l'azote.

L'eudiomètre à eau présente un grave inconvénient: au moment où la vapeur d'eau provenant de la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène se condense, elle produit subitement un vide, et, avant que l'eau de la cuve ait eu le temps de le combler, une partie de l'air dissous dans cette eau a pu se dégager et augmenter le volume du résidu. On ne peut pas songer à employer de l'eau bouillie; elle ne contiendrait pas d'air, mais elle pourrait dissoudre une partie du gaz au moment où

on l'introduit, et occasionner par suite une erreur en sens contraire de celle que donne l'eau ordinaire.

On évite ces inconvénients en employant l'eudiomètre à mercure ; le modèle le plus simple et le plus commode consiste en un tube de verre de 60 centimètres de long sur 2 centimètres de diamètre, et 2 à 3 millimètres d'épaisseur (*fig. 46*). Deux fils de platine traversent les parois

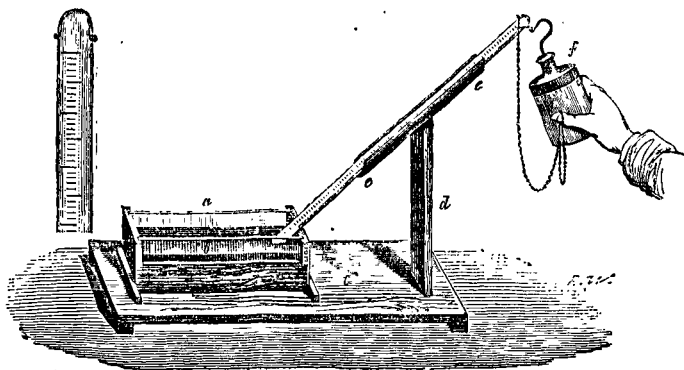


Fig. 46. — Eudiomètre à mercure de Bunsen.

supérieures du tube et y sont soudés ; ils se terminent à l'extérieur par un ceillet, et sont recourbés à l'intérieur de l'eudiomètre de manière à s'appliquer exactement sur les parois du verre, en laissant entre leurs extrémités un intervalle de 1 à 2 millimètres, dans lequel jaillira l'étincelle. Cette disposition permet de nettoyer l'appareil et de le remplir de mercure, sans déranger les fils ; le tube porte d'ailleurs une division en millimètres, et on connaît la capacité de chaque division.

64. Méthode en poids. — Toutes les méthodes précédentes ont le même inconvénient : la composition de l'air s'y déduit de la mesure de volumes de gaz assez petits ; or il est très-difficile d'obtenir avec une grande exactitude les volumes ramenés à la température, à la pression et à l'état hygrométrique initial. MM. Dumas et Boussingault ont pu obtenir des résultats plus exacts, en déterminant, à l'aide de la balance, le poids de l'oxygène et de l'azote qui entrent dans un volume d'air relativement considérable.

PROCÉDÉ DE MM. DUMAS ET BOUSSINGAULT. — Leur appareil se compose d'un tube en verre vert, B, B (*fig. 47*), muni de deux robinets R, R', qui permettent d'y faire le vide ; ce tube contient de la tournure de cuivre, que l'on a d'abord oxydée, puis réduite par l'hydrogène, pour lui donner une porosité qui rend plus facile l'absorption de l'oxygène. L'une des extrémités du tube communique avec un ballon à robinet A, et l'autre avec une série de tubes C, D, E, F, G, H, I, K, destinés à débarrasser l'air de

son acide carbonique et de sa vapeur d'eau. Le tube de Liebig C, placé en avant, contient une dissolution de potasse ; les quatre tubes en U qui viennent ensuite sont remplis, les deux premiers avec de la pierre ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse, et les deux autres avec des fragments de potasse caustique. Le tube de Liebig II, contient de l'acide sulfurique concentré, et les derniers tubes en U sont remplis de ponce imbibée de ce même acide.

Après avoir fait le vide dans le ballon et dans le tube à cuivre, on détermine séparément leurs poids P et p , puis on chauffe le cuivre au rouge, et on ouvre lentement le premier robinet R : l'air, dépouillé de sa vapeur d'eau et de son acide carbonique, vient céder son oxygène au cuivre. On ouvre alors successivement le second robinet R' du tube, puis le robinet R'' , dont la clef se meut sur un cadran divisé ; on règle cette dernière ouverture de manière que l'appel de l'air soit assez lent, ce que l'on reconnaît par le passage des bulles à travers les tubes de Liebig : l'expérience est terminée quand l'air cesse de les traverser.

On ferme alors les trois robinets ; et, quand tout est refroidi, on pèse de nouveau le ballon et le tube à cuivre : soit P' et p' les nouveaux poids ; l'augmentation de poids du ballon, c'est-à-dire $P' - P$, représente le poids de l'azote qui y est entré ; l'augmentation $p' - p$ de poids du tube représente le poids de l'oxygène qui s'est fixé sur le cuivre, plus le poids de l'azote qui remplit ce tube ; on y fait le vide pour en retirer l'azote : soit p'' le poids auquel il se trouve réduit ; $p' - p''$ représente le poids de l'azote qui était dans le tube à

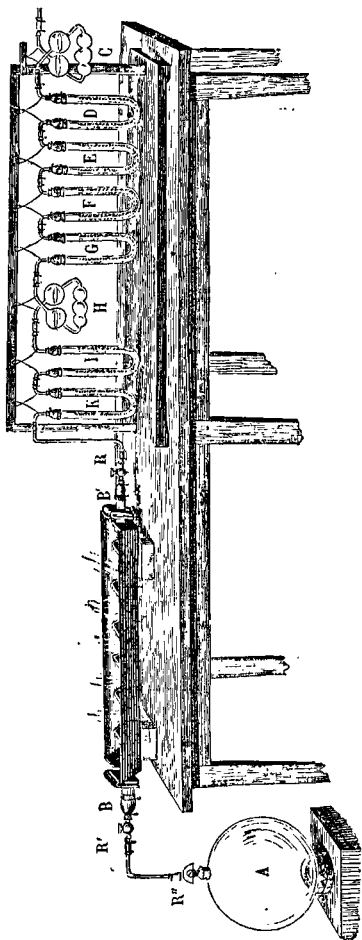


Fig. 47. — Analyse de l'air. (Dumas et Boussingault.)

du gaz; l'autre communique avec une série de tubes en U, terminée par un tube de Liebig.

Le tube de Liebig contient de l'acide sulfurique concentré, et les deux premiers tubes en U sont remplis de pierre ponce imbibée du même acide; ils sont destinés à absorber la vapeur d'eau contenue dans l'air qui les traverse. Les deux tubes suivants contiennent, l'un de la ponce imbibée de potasse caustique, l'autre des fragments de potasse fondue; ils absorbent l'acide carbonique. Un dernier tube, à ponce imbibée d'acide sulfurique, empêche la vapeur de l'aspirateur de passer dans les tubes précédents. On tare séparément les tubes à acide sulfurique et les tubes à potasse; puis, après avoir monté l'appareil, on entr'ouvre le robinet de l'aspirateur; l'eau s'écoule et est remplacée par de l'air qui, en traversant les tubes en U, perd sa vapeur d'eau et son acide carbonique.

Connaissant le volume U de l'aspirateur, sa température t et la pression atmosphérique H, on détermine le poids P de l'air sec¹ qui a passé, et qui contenait des poids p et p' de vapeur d'eau et d'acide carbonique, donnés par l'augmentation de poids des tubes tarés d'avance.

En répétant un grand nombre de fois cette analyse, on a constaté que l'air contient des proportions très-variables de vapeur d'eau; quant à la quantité d'acide carbonique, elle est constamment comprise entre 4 et 6 dix-millièmes en poids, ou entre 3 et 4 dix-millièmes en volume.

66. Existence de diverses autres matières dans l'air. — Indépendamment de l'oxygène, de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, l'air contient encore constamment un peu d'ammoniaque, ainsi que l'a signalé Scheele et que l'a confirmé Th. de Saussure; il y a aussi, surtout pendant les orages, un peu d'azotate d'ammoniaque. Enfin, l'air renferme toujours une petite quantité de carbure d'hydrogène; c'est ce qu'a constaté M. Boussingault en faisant passer de l'air parfaitement desséché, dépouillé de son acide carbonique et des poussières étrangères, sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge dans un tube de verre, à la suite duquel étaient placés des appareils à ponce sulfurique et à potasse, tarés d'avance. L'augmentation de poids de l'acide sulfurique indique la formation d'un peu de vapeur d'eau; celle de la potasse, la formation d'un peu d'acide carbonique: il y a donc dans l'air un gaz qui contient du carbone et de l'hydrogène.

Quant aux corpuscules qui existent constamment en suspension dans l'atmosphère et qu'on aperçoit en si grand nombre, quand un rayon de soleil pénètre par une petite ouverture dans une chambre peu éclairée, ils sont formés non-seulement de matières minérales et de filaments de laine ou de coton, mais encore de germes très-variés. Ceux-ci, placés dans des conditions convenables, se développent et reproduisent, comme l'a

¹ Le poids P est donné par l'expression $P = V 16,293 \cdot \frac{1}{1 + 0,00367t} \cdot \frac{H - F}{760}$ dans laquelle F représente la force élastique maximum de la vapeur d'eau à la température t , à laquelle on opère.

démontré M. Pasteur, les moisissures et tous les êtres organisés dont on attribuait à tort l'origine à des générations spontanées.

67. Constance dans la composition de l'air. — La constance dans la proportion d'oxygène et d'azote de l'air résulte de nombreuses analyses exécutées, à Paris, par MM. Dumas et Boussingault sur de l'air puisé¹ dans des régions très-éloignées les unes des autres. Les analyses de M. Bunsen à Marbourg et celles de M. Frankland aux environs de Chammounix ont montré que cette composition varie de 20,802 à 20,975.

Ces analyses concordent avec celles exécutées à Genève par M. Brünner, et à Bruxelles par M. Stas. L'air puisé par Gay-Lussac à 7000 mètres de hauteur, et celui qu'avait recueilli M. Brünner au sommet du Faulhorn, présentent exactement la même composition que celui de nos plaines. — L'air recueilli en pleine mer, près de la surface de l'eau, par B. Lewy, a seul présenté une quantité d'oxygène un peu moindre; ce résultat n'a rien d'étonnant, car l'oxygène de l'atmosphère en contact avec cette eau est sans cesse absorbé par elle, pour remplacer celui qui a servi à la respiration des poissons.

Si la proportion de l'oxygène ne diminue pas dans l'atmosphère, si la quantité d'acide carbonique y reste invariable, malgré la production constante de ce gaz par suite des combustions, de la respiration des animaux et de la décomposition des matières organiques, c'est que les parties vertes des végétaux décomposent l'acide carbonique sous l'influence de la lumière, et restituent l'oxygène en s'emparant du carbone².

Entre 4 et 6 dix-millièmes en poids, la proportion d'acide carbonique éprouve de légères variations, constatées par de Saussure: ainsi elle est moins grande après une pluie qu'avant, parce que l'eau, en traversant l'atmosphère, se charge d'acide carbonique; il y a plus d'acide carbonique dans l'atmosphère des villes que dans celle des campagnes, ce qui s'explique par l'influence des combustions et de la respiration; enfin, dans

¹ Pour puiser de l'air dans un endroit, on remplit un flacon d'eau, puis on renverse peu à peu cette eau, qui est remplacée par l'air.

² La composition de l'air, maintenue constante par l'influence des végétaux, ne pourrait d'ailleurs être altérée d'une manière sensible par la respiration des animaux qu'au bout de plusieurs milliers d'années :

« Le calcul montre qu'en exagérant toutes les données il ne faudrait pas moins de 800,000 années aux animaux vivant à la surface de la terre pour faire disparaître l'oxygène en entier. Par conséquent, si l'on supposait que l'analyse de l'air eût été faite en 1800, et que pendant tout le siècle les plantes eussent cessé de fonctionner à la surface du globe entier, tous les animaux continuant d'ailleurs à vivre, les analystes, en 1900, trouveraient l'oxygène de l'air diminué de 1/8000 de son poids, quantité qui est inaccessible à nos méthodes d'observation les plus délicates, et qui, à coup sûr, n'influerait en rien sur la vie des animaux ou des plantes. Ainsi, ne nous y trompons pas, l'oxygène de l'air est consommé par les animaux, qui le convertissent en eau et en acide carbonique; il est restitué par les plantes qui décomposent ces deux corps. Mais la nature a tout disposé pour que le magasin d'air fût tel, relativement à la dépense des animaux, que la nécessité de l'intervention des plantes pour la purification de l'air ne s'y fit sentir qu'au bout de quelques siècles. » (*Essai de statique chimique des êtres organisés*, par MM. Dumas et Boussingault.)

les plaines, la proportion d'acide carbonique est plus grande la nuit que le jour, parce que c'est seulement sous l'influence des rayons solaires que les parties vertes des végétaux décomposent l'acide carbonique.

La proportion de l'acide carbonique contenu dans l'air paraît diminuer à mesure que l'on s'élève dans l'atmosphère. La proportion d'ammoniaque augmente, au contraire ; elle est de 1 à 2 milligrammes par mètre cube à la surface, elle est de 3 milligrammes au sommet du Puy-de-Dôme (1,465 mètres) et de 5 milligrammes sur le pic de Sancy (1,886 mètres).

68. Altération de l'air confiné. — Si l'air libre a une composition constante, il n'en est plus de même de l'air enfermé dans une enceinte où il ne peut se renouveler. La composition de cet air s'altère, soit par les combustions, soit par la respiration des animaux. Un homme brûle par la respiration, tant en carbone qu'en hydrogène, l'équivalent de 12^r de charbon par heure, ce qui correspond à 22 litres d'acide carbonique, et l'air sortant des poumons contient 4 pour 100 d'acide carbonique.

L'insalubrité de l'air confiné dans les habitations croît comme la proportion d'acide carbonique, et quand cette proportion atteint 1 pour 100 par l'effet de la respiration, le séjour des hommes est accompagné d'une sensation de malaise très-prononcée ; ce malaise n'est pas uniquement dû à la présence de l'acide carbonique, il est dû surtout aux émanations animales qui accompagnent la transpiration pulmonaire ou cutanée ; leur nature n'a pu être déterminée par l'analyse, mais leur présence est accusée par l'odeur désagréable qui se répand dans les salles où un grand nombre de personnes se trouvent rassemblées. Le renouvellement de l'air devient indispensable, et la quantité d'air à fournir par la ventilation, pour un homme et par heure, est d'environ 10 mètres cubes, si l'on veut que la respiration se prolonge sans difficulté.

69. L'air est un mélange. — Bien que l'air atmosphérique ait une composition constante, c'est un mélange et non une combinaison définie ; on en a la preuve par les observations suivantes :

1° Si l'air était une combinaison, nous devrions trouver entre les volumes de l'oxygène et de l'azote un rapport simple, analogue à celui qu'on a observé dans toutes les combinaisons des gaz, suivant la loi de Gay-Lussac (15). Or nous voyons que le rapport est de 79,2 à 20,8.

2° Quand on mélange de l'azote et de l'oxygène, il n'y a jamais dégagement de chaleur ; il n'y a pas non plus cette diminution de volume qui se produit toujours dans les combinaisons à volumes inégaux.

3° Enfin, quand l'air est mis en contact avec l'eau, chaque gaz se dissout comme ferait un simple mélange, c'est-à-dire proportionnellement à sa solubilité propre et à sa force élastique dans le mélange ; nous verrons bientôt, en effet, que l'air dissous dans l'eau contient environ 33 d'oxygène pour 67 d'azote. Si l'air contenait l'oxygène et l'azote à l'état de combinaison, celui qui se trouve dissous dans l'eau contiendrait 21 d'oxygène pour 79 d'azote, comme l'air atmosphérique.

CHAPITRE II

HYDROGÈNE. — EAU.

HYDROGÈNE (II)

Équiv. en poids = 1.

Équiv. en vol. = 2 vol.

Les principales propriétés de l'hydrogène ne sont connues que depuis les recherches de Cavendish en 1766.

71. Préparation. — L'hydrogène s'extrait de l'eau, qui en contient $\frac{1}{9}$ de son poids. On se fonde, dans cette préparation, sur la propriété

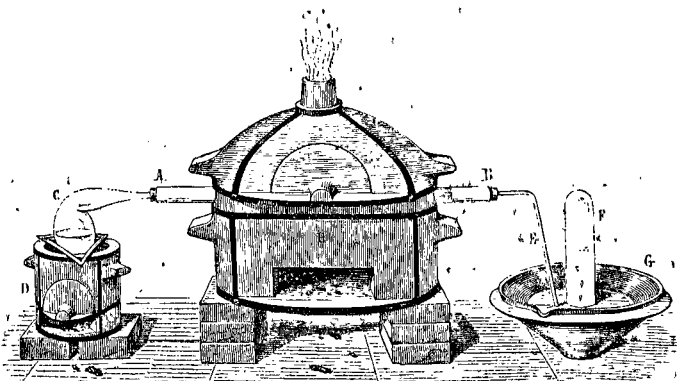
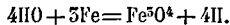


Fig. 49. — Décomposition de l'eau par le fer.

qu'ont un grand nombre de métaux de décomposer l'eau pour s'emparer de son oxygène. Quelques-uns, tels que le potassium et le sodium, décomposent l'eau à froid ou à une température peu élevée, mais ils sont, ou rares, ou coûteux; ne pouvant les utiliser, on a recours au fer et au zinc. La décomposition se fait alors à la température du rouge, ou à froid; suivant que le métal réagit seul, ou en présence d'un acide: •

1^o PAR LE FER AU ROUGE. — Un tube de porcelaine ou de grès, contenant des faisceaux de fil de fer, est placé dans un fourneau à réverbère (fig. 49). A l'une de ses extrémités aboutit le col d'une cornue de verre

à moitié pleine d'eau ; le gaz, sortant de l'autre extrémité, se rend sous une éprouvette où on le recueille. On chauffe d'abord le tube au rouge, puis on porte l'eau de la cornue à l'ébullition. La vapeur d'eau, en passant sur le fer, se décompose en oxygène, qui se combine avec le fer pour former de l'oxyde magnétique, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$, et en hydrogène qui se dégage. La réaction peut s'exprimer par la formule suivante :



2° PAR LE ZINC OU LE FER A FROID EN PRÉSENCE DE L'ACIDE SULFURIQUE. — Au lieu d'opérer à la chaleur rouge, on peut décomposer l'eau à froid par le fer ou le zinc, à la condition de faire intervenir un acide capable de s'emparer de l'oxyde qui se forme.

Dans un flacon à deux tubulures, de 1 litre environ de capacité et à moitié plein d'eau (fig. 50), on introduit du zinc en grenaille (50 à 60 gr. environ). L'une des tubulures porte un tube à dégagement, qui se rend sous une éprouvette pleine d'eau ; l'autre porte un tube droit à entonnoir, plongeant par sa partie inférieure dans l'eau du flacon. Ce dernier tube sert à verser l'acide sulfurique peu à peu, de manière à produire un dégagement régulier ; l'addition d'une trop grande quantité d'acide à la fois occasionnerait un dégagement tumultueux qui ferait déborder le liquide. On ne commence à recueillir le gaz que lorsque l'air contenu dans le flacon a été chassé par l'hydrogène. Avec 60 gr. de zinc, on emploie par petites portions 90 gr. d'acide sulfurique ; il se forme du sulfate de zinc et on recueille environ 20 litres de gaz hydrogène ; avec le fer, on aurait eu du sulfate de fer et de l'hydrogène :

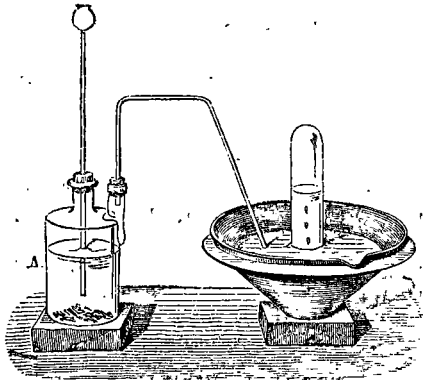
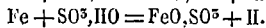
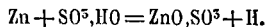


Fig. 50. — Préparation de l'hydrogène par le zinc.



72. Purification. — L'hydrogène résultant de ces réactions n'est jamais complètement pur ; il a une odeur désagréable, qu'il doit à la présence d'un peu d'acide sulhydrique et d'arséniure d'hydrogène. Ces impuretés proviennent de ce que le zinc du commerce contient toujours, outre du plomb, une petite quantité de soufre et d'arsenic ; l'acide sulfurique lui-même contient souvent de l'acide arsénieux. Une partie de l'arsenic reste dans l'appareil à hydrogène, à l'état d'hydrure noir d'arsenic, mêlé avec du plomb.

Pour purifier le gaz, on le fait passer au travers de tubes en U (fig. 51), contenant, le premier, du nitrate de plomb pour retenir l'acide sulfhydrique ; le second du sulfate d'argent destiné à retenir l'arséniure d'hydrogène. Des

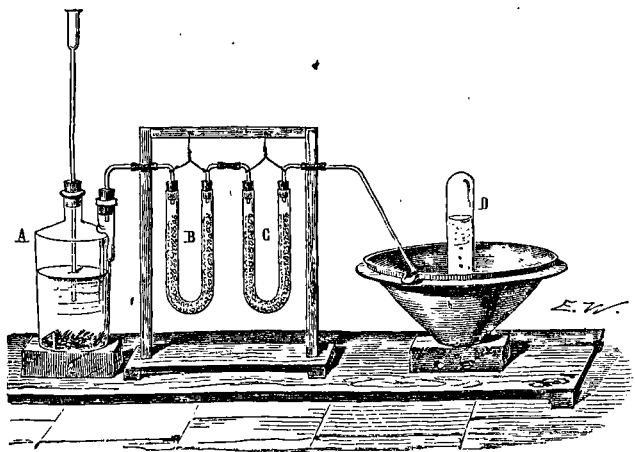


Fig. 51. — Préparation du gaz hydrogène pur.

tubes à potasse caustique, placés après ces premiers tubes, dessèchent le gaz ; ils peuvent, en outre, servir à retenir le carbure et le siliciure d'hydrogène qui se trouvent mêlés à l'hydrogène quand, dans la préparation de ce dernier gaz, on emploie le fer, qui contient toujours un peu de carbone et de silicium.

On peut encore purifier l'hydrogène en le faisant passer dans un tube de verre rempli de tournure de cuivre et maintenu au rouge. Le cuivre absorbe, dans ces conditions, l'arsenic, le soufre et le silicium. On met à la suite de ce tube une éprouvette renfermant des fragments de potasse caustique qui dessèchent le gaz⁴.

On ne peut songer à utiliser pour cette réaction le zinc et l'acide sulfurique purs, car le zinc pur est très difficile à préparer, et, quand on le met en contact avec l'eau acidulée, les premières bulles de gaz hydrogène produites adhèrent au zinc et le recouvrent d'une couche qui empêche le contact du métal avec l'acide. Pour que l'action chimique continue, il faut balayer mécaniquement cette couche adhérente d'hydrogène, ou mettre en contact du zinc un autre métal moins attaqué que lui, comme le plomb ou le cuivre ; il se forme, dans ce dernier cas, une pile où l'hydrogène se dégage à la surface du métal non attaqué

⁴ Pour débarrasser l'hydrogène des traces d'azote, on pourrait faire passer l'hydrogène dans un tube de verre contenant de la chaux sodée et chauffée au rouge ; il se formerait de l'ammoniaque que l'on absorberait par de l'acide sulfurique.

(M. d'Almeida). Le zinc du commerce, contenant toujours du plomb, est très propre à la préparation de l'hydrogène.

73. Propriétés physiques. — L'hydrogène est un gaz incolore, inodore et sans saveur quand il est pur.

L'hydrogène a été liquéfié par M. Cailletet, puis par M. Raoul Pictet. Dans les expériences de M. Cailletet, l'hydrogène comprimé à 300 atmosphères, à la température de -29° , donne, quand on supprime brusquement la pression, un brouillard excessivement fin et subtil, qui remplit le tube et disparaît rapidement. M. Raoul Pictet a comprimé l'hydrogène sous une pression de 650 atmosphères à la température de -140° . L'hydrogène en sortant du tube, où il avait été ainsi comprimé, a produit un jet liquide opaque, d'une teinte bleu-acier. Le froid produit par l'évaporation de ce liquide a suffi pour déterminer la solidification d'une partie du jet qui, en arrivant sur le sol, y a produit le crépitement d'une grenaille métallique.

Le gaz hydrogène est très peu soluble dans l'eau ; 1 litre d'eau à 0° dissout seulement 19 c.c. de ce gaz.

D'après M. Magnus, c'est le seul gaz qui conduise bien la chaleur ; sa conductibilité augmente avec la pression. Cette propriété physique rapproche l'hydrogène des métaux, auxquels il ressemble d'ailleurs par ses propriétés chimiques.

Sa densité est 0,0692 ; par suite, 1 litre d'hydrogène à 0° pèse $1^{\text{r}}, 293 \times 0,0692 = 0^{\text{r}}, 089$. C'est le plus léger de tous les gaz ; il pèse 14 fois et demie moins que l'air. Cette propriété l'a fait employer pour les aérostats ; mais on a rencontré de grandes difficultés dans cette application, parce que le gaz se diffuse à travers les enveloppes et s'échappe en laissant rentrer de l'air à sa place. On préfère souvent, pour cet usage, le gaz de l'éclairage, bien qu'il n'ait pas une aussi faible densité.

Pour mettre en évidence l'extrême légèreté de l'hydrogène, on peut, avec une vessie remplie de ce gaz, gonfler des bulles de savon qui, abandonnées à elles-mêmes, s'élèvent dans l'atmosphère, où on les enflamme par l'approche d'une bougie. On peut aussi aboucher deux éprouvettes, l'une inférieure (*fig. 52*), remplie d'hydrogène, l'autre supérieure, pleine d'air. En quelques instants l'échange des gaz est produit ; une bougie enflamme l'hydrogène dès qu'on l'approche de l'ouverture de l'éprouvette supérieure.

Pour montrer avec quelle facilité l'hydrogène traverse les enveloppes, prenons sur la cuve à eau une éprouvette pleine de ce gaz, et fermons

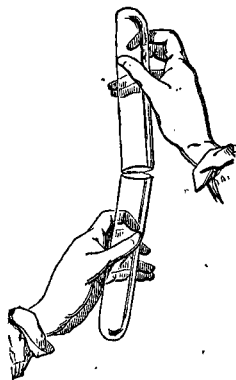


Fig. 52. — Ascension de l'hydrogène dans une éprouvette pleine d'air.

son orifice avec une feuille de papier ordinaire, placée transversalement ; puis, après avoir retourné l'éprouvette de manière que l'orifice soit en haut, présentons une allumette enflammée au-dessus de la feuille de papier ; l'hydrogène qui a traversé cette feuille brûle avec une flamme pâle. Cette propriété de l'hydrogène explique pourquoi les petits ballons en caoutchouc, gonflés par ce gaz, se dégonflent rapidement.

M. H. Sainte-Claire Deville met en évidence cette faculté endosmotique de l'hydrogène par l'expérience suivante :

Après avoir introduit un tube de terre poreux (*fig. 53*) dans l'axe d'un

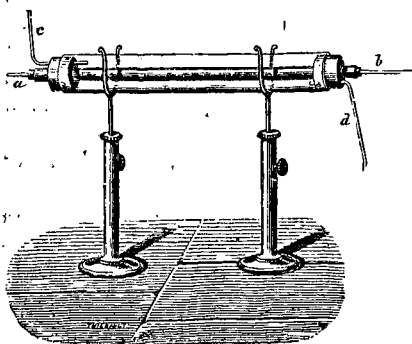


Fig. 53. — Endosmose du gaz hydrogène.

tube de verre plus large, on ferme les extrémités avec de bons bouchons, traversés par des tubes *a*, *b*, *c*, *d*. Si l'on fait alors passer un courant d'hydrogène dans le tube intérieur, et un courant d'acide carbonique dans l'espace annulaire, on constate que, du tube *d* par lequel on devait s'attendre à recueillir de l'acide carbonique pur, il se dégage de l'hydrogène, car le gaz s'enflamme au

contact d'une bougie allumée, et que, par le tube *b*, il sort de l'acide carbonique, car le gaz que l'on recueille à son extrémité trouble l'eau de chaux.

MM. H. Sainte-Claire Deville et L. Troost, en remplaçant le tube de terre par un tube de *platine* ou de *fer doux*, et le tube de verre par un tube de porcelaine vernie, ont pu, en chauffant au rouge vif le milieu de l'appareil, établir ce fait inattendu, que l'hydrogène traverse le platine ou le fer chauffés au rouge, exactement comme il traverse la terre poreuse à la température ordinaire. Un tube de fer, porté dans un foyer où les gaz sont réducteurs, est un appareil des plus puissants pour absorber l'hydrogène qui s'y trouve. C'est par cette propriété que M. Cailletet explique les soufflures que l'on observe dans le fer et dans l'acier.

M. Graham a constaté que l'hydrogène se condense dans les pores des métaux ; il a pu faire absorber par le palladium jusqu'à 982 fois son volume de gaz hydrogène⁴. Une lame mince de palladium, préservée par un vernis sur une de ses surfaces et placée au pôle négatif d'un voltamètre C où l'on décompose l'eau (*fig. 3*), se recourbe bientôt en spirale par suite de l'écartement des molécules du métal par l'hydrogène qui a pénétré dans les pores par la surface libre.

⁴ Il se forme d'abord un composé Pa^2H qui condense ensuite de l'hydrogène (1138).

74. Propriétés chimiques. — L'hydrogène se combine avec l'oxygène en dégageant une grande quantité de chaleur (29,500 calories). Il brûle au contact de l'air et d'une flamme ; il ne peut entretenir la combustion : ainsi, une bougie allumée qu'on plonge (fig. 54) dans une éprouvette pleine d'hydrogène et tenue verticalement, l'orifice en bas, s'éteint après avoir mis le feu aux premières couches en contact avec l'air ; si on la retire lentement, elle se rallume en sortant.

Un mélange d'hydrogène avec de l'oxygène ou de l'air s'enflamme au contact d'une bougie en produisant une très forte détonation. Pour faire l'expérience, on place sur la cuve à eau un petit flacon plein d'eau, l'ouverture en bas ; on y fait passer de l'hydrogène jusqu'à ce qu'il soit plein aux $\frac{2}{3}$, et on achève de le remplir avec de l'oxygène ; il renferme ainsi 2 vol. d'hydrogène pour 1 vol. d'oxygène. Si on approche de l'orifice une bougie allumée, la combinaison se fait avec détonation. On se rend facilement compte de cette explosion : l'hydrogène et l'oxygène, en se combinant, dégagent une grande quantité de chaleur, de sorte que la vapeur d'eau formée est à une température excessivement élevée, et par suite tend à occuper un volume bien supérieur à celui du flacon. La plus grande partie de cette vapeur, chassée du flacon, vient choquer brusquement l'air ; à cette dilatation succède immédiatement un vide, produit par la condensation de la vapeur, et l'air extérieur se précipite dans le vase ; les deux bruits qui résultent de ces mouvements brusques des gaz constituent la détonation. — On doit avoir la précaution d'entourer le flacon d'un linge mouillé, afin d'éviter la projection des éclats de verre, dans le cas où il viendrait à se briser.

Des bulles de savon, gonflées à l'aide de ce mélange, s'élèvent dans l'air et détonent au contact d'une flamme.

Quand on fait passer ce même mélange dans de l'eau de savon contenue dans un mortier de fer, il se forme, à la surface, des bulles mousseuses qui détonent à l'approche d'une bougie.

Au lieu de mêler les 2 vol. d'hydrogène avec 1 vol. d'oxygène, on aurait pu les mêler avec 5 vol. d'air qui contiennent 1 vol. d'oxygène ; la détonation, dans ce cas, eût été moins violente, le mélange étant dilué dans

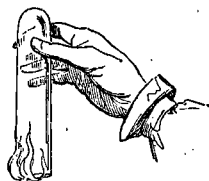


Fig. 54. — Inflammation du gaz hydrogène par une bougie au contact de l'air.

4. vol. d'azote, qui absorbent pour s'échauffer une grande partie de la chaleur dégagée.

On peut aussi déterminer la combustion par le passage d'une étincelle électrique; nous l'avons indiqué pour la synthèse de l'eau, § 18.

Le mélange d'hydrogène et d'air, ou d'oxygène, s'enflamme encore au contact de l'éponge de platine (23). On utilise cette propriété dans le *briquet à hydrogène*.

75. Briquet à hydrogène. — Cet appareil se compose d'une cloche (fig. 55) contenant un cylindre de zinc suspendu par un fil et plongeant dans une dissolution d'eau acidulée, qui, au contact du zinc, donne naissance à de l'hydrogène. Le haut de la cloche communique avec un tube métallique à robinet, dont la clef s'ouvre et se ferme à l'aide d'un ressort. Devant l'ouverture de ce tube se trouve une petite cage ouverte

Fig. 55. — Briquet à hydrogène.

contenant de la mousse de platine. Quand on ouvre le robinet, l'hydrogène s'échappe, se mêle à l'air et va se condenser dans la mousse de platine, qui s'échauffe et devient incandescente. L'hydrogène s'enflamme alors et met le feu à la mèche d'une petite lampe que le jeu du ressort a amenée devant l'ouverture du tube. Si l'on ferme le robinet, l'hydrogène produit par le zinc en contact avec l'eau acidulée s'accumule sous la cloche, refoule le liquide et, par suite, fait cesser la réaction.

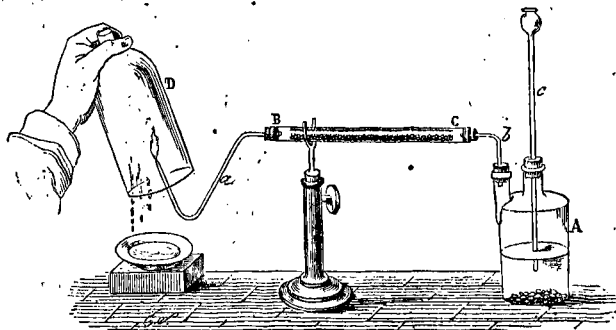


Fig. 56. — Production de la vapeur d'eau dans la combustion de l'hydrogène.

76. Produit de la combustion. — Pour montrer que le produit de la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène est de la vapeur d'eau, il suffit d'enflammer le gaz sec à l'extrémité d'un tube effilé, placé sous une cloche froide (fig. 56); on voit bientôt les parois s'obscurcir, puis

se recouvrir de gouttelettes qui ruissellent et tombent des bords de la cloche. Cette expérience a été faite en 1871 par Cavendish.

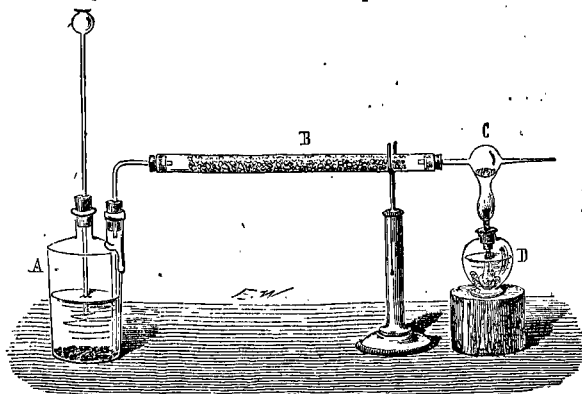


Fig. 57. — Réduction du sesquioxyde de fer par l'hydrogène.

77. Propriétés réductrices. — L'hydrogène, qui dégage beaucoup de chaleur (29,500 calories) en se combinant avec l'oxygène enlève ce dernier gaz aux oxydes qui se sont produits avec un dégagement de chaleur moindre. Un courant rapide de gaz hydrogène, passant sur du sesquioxyde de fer légèrement chauffé (fig. 57), s'empare de son oxygène pour former de la vapeur d'eau ; le résidu est le fer *pyrophorique* (de Magnus), ainsi nommé parce qu'il s'enflamme spontanément dans l'air, à la température ordinaire.

78. Harmonica chimique.

— Si on enflamme l'hydrogène qui se dégage à l'extrémité effilée d'un tube de verre vertical, et qu'on entoure la flamme d'un gros tube de verre (fig. 58) ouvert aux deux bouts, on entend un son continu, dont la hauteur

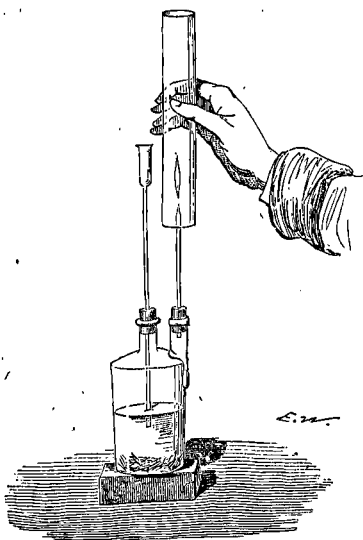


Fig. 58. — Harmonica chimique.

dépend de la longueur du tube. On voit en même temps cette flamme se rétrécir, s'allonger, et présenter sur ses bords des mouvements vibratoires assez rapides.

M. Schroëter explique la production d'un son en admettant que le courant d'air ascendant produit par la combustion de l'hydrogène entraîne lui-même ce gaz, et détermine une diminution de pression dans l'appareil producteur; la flamme, qui était d'abord extérieure, pénètre quelques instants dans le tube effilé, puis en ressort dès que la pression est rétablie. Ces alternatives déterminent une certaine périodicité dans la rentrée de l'air à la partie inférieure du tube résonnateur, et, par suite, des vibrations qui, se réfléchissant aux extrémités du tube, donnent naissance à des ondes fixes correspondant aux dimensions du tube. (Terquem.)

Si la flamme est près de l'ouverture du tube large, elle brûle silencieusement; mais il suffit, pour la forcer à chanter, de faire entendre le son qu'elle rendrait spontanément, si elle pénétrait davantage dans le tube. (Tyndall, Schaffgotsch.)

79. Chaleur de combinaison. — L'hydrogène pur brûle avec une flamme très-pâle, semblable en cela à toutes celles où il n'y a pas de corps solides. Nous verrons bientôt, en effet, que la présence d'un corps solide porté à l'incandescence est la condition nécessaire pour qu'une flamme soit brillante. Cette flamme, si peu éclairante, est extrêmement chaude; l'hydrogène est, en effet, de tous les combustibles, celui qui, à poids égal, dégage le plus de chaleur: 1 gr. de ce gaz, en brûlant dans l'oxygène pour donner de l'eau *en vapeur*, dégage 29 500 calories¹, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour porter de 0° à 100° la température de 295 gr. d'eau.

80. Applications. Chalumeau. — On utilise la chaleur de combustion de l'hydrogène dans le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

Quelquefois les deux gaz sont réunis (dans les proportions de 1 vol. d'oxygène pour 2 vol. d'hydrogène) dans un récipient très résistant, où on les comprime sous une forte pression, à l'aide d'une pompe aspirante et foulante; dans ce cas, il suffit d'ouvrir un robinet pour que le mélange s'échappe par un tube de petit diamètre, dans lequel il est obligé de passer à travers les mailles d'un très-grand nombre de toiles métalliques. Ces toiles, par leur conductibilité, refroidiraient la flamme, si elle venait à rentrer dans le tube, et, de cette façon, empêcheraient l'explosion redoutable du mélange.

Il est plus prudent d'employer, comme le fait M. H. Sainte-Claire Deville, un chalumeau où les deux gaz sont comprimés dans des réservoirs distincts.

L'oxygène et l'hydrogène arrivent par deux tubes séparés (*fig. 59*); le tube par lequel passe l'oxygène est en caoutchouc, et placé dans l'axe

¹ Si l'eau produite, au lieu de rester à l'état de *vapeur*, avait été amenée à l'état *liquide*, la chaleur totale dégagée aurait été 34,500 calories, parce qu'à la *chaleur de combinaison* se serait ajoutée la chaleur dégagée dans le changement d'état physique (liquéfaction de la vapeur d'eau). Si l'eau avait été amenée à l'état *solide*, la chaleur totale dégagée se serait élevée à 35,200 calories, grâce à la chaleur dégagée dans le phénomène physique de la solidification de l'eau.

d'un tube plus large où circule l'hydrogène. Les deux gaz ne se mélangent que dans le tube capillaire qui termine l'appareil, et à une petite distance du point où se fait la combustion. Un robinet, placé sur chacun des conduits, permet de régler à volonté la sortie des gaz.

1° FUSION DU PLATINE. — Pour fondre le platine avec cet appareil, on met le métal dans une petite cavité, creusée sur un morceau de chaux vive (*fig. 60*); puis on dirige dessus le dard enflammé, de manière que l'ouverture du chalumeau n'en soit qu'à quelques millimètres; on voit bientôt le platine fondre et se rassembler en un culot brillant.

L'argent et l'or, placés dans ces conditions, se réduisent en vapeurs bleuâtres qui, en se condensant dans l'air, produisent une épaisse fumée.

Un morceau de fonte de fer, chauffé de la même manière, fond et perd peu à peu son carbone, qui passe à l'état d'acide carbonique: la fonte se change en fer ductile et malléable. Si on continue à chauffer en augmentant un peu la quantité de gaz oxygène, le fer brûle en lançant de tous côtés des gerbes de feu. C'est une très-belle expérience due à M. H. Sainte-Claire Deville.

2° SOUDURE AUTOGÈNE. — La haute température produite par le chalumeau à gaz hydrogène alimenté par de l'air a été utilisée par M. Desbassyns de Richemond, pour souder les feuilles de plomb par leur bord sans interposition d'un métal étranger. Il suffit de passer rapidement le dard du chalumeau sur les bords rapprochés et bien nettoyés; on peut d'ailleurs augmenter l'épaisseur du métal en ces points, en maintenant dans la flamme un petit cylindre de plomb. — La soudure autogène s'applique également bien au platine et à plusieurs autres métaux.

3° LUMIÈRE DE DRUMMOND. — Le dard du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, dirigé sur un cylindre de magnésie ou mieux de zircone (Caron), l'échauffe au rouge blanc et lui donne un éclat extraordinaire, presque aussi grand que celui de la lumière électrique. Cette lumière, produite pour la première fois par Drummond, est utilisée dans les expériences d'optique, quand la lumière du soleil fait défaut. Elle pourrait être utilisée pour l'éclairage, si l'hydrogène et l'oxygène étaient préparés industriellement à très-bas prix.

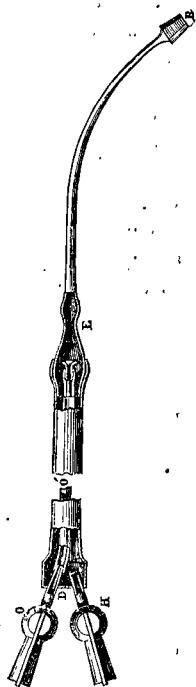


Fig. 59. — Chalumeau à gaz oxygène et hydrogène séparés.



Fig. 60. — Coupelle en chaux (fusion du platine, combustion du fer).

4° GONFLEMENT DES BALLONS. — L'hydrogène, employé par Chartes, en 1783, pour gonfler les aérostats, sert constamment pour les ballons en baudruche¹ ou pour les petits ballons rouges en caoutchouc. L'enveloppe d'un semblable ballon, de 1 mètre c. de capacité, pèse environ 85 gr. Or, comme le poids de 1 mètre c. d'hydrogène est 89 gr., et que le poids de 1 mètre c. d'air est 1293 gr., la force ascensionnelle du gaz est de $1293 - 89 = 1204$ gr. Si on retranche de ce nombre le poids, 85 gr., de l'enveloppe, on voit que le ballon conservera une force ascensionnelle de 1204 gr. — 85 gr. = 1119 gr.

81. **Appareil continu.** — Pour ces différentes applications, il faut pouvoir obtenir de l'hydrogène d'une manière continue; c'est ce à quoi on arrive à l'aide d'un appareil composé de deux grands flacons égaux, de 7 à 8 litres de capacité (fig. 61), qui communiquent, à l'aide d'un

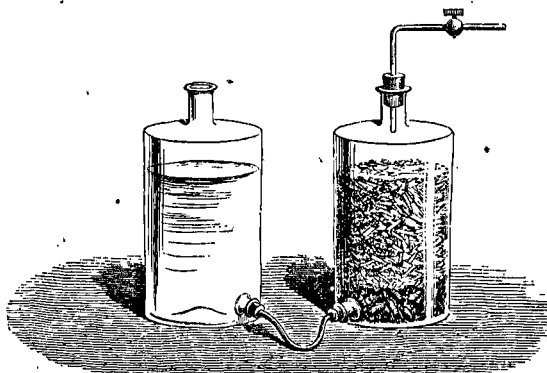
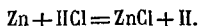


Fig. 61. — Appareil pour la préparation continue de l'hydrogène.

gros tube en caoutchouc, par leur tubulure inférieure. Sur le fond de l'un d'eux on place des morceaux de charbon de bois (corps inerte et mauvais conducteur); puis on achève de remplir le flacon avec des rognures de zinc laminé; on ferme alors ce flacon avec un bon bouchon que traverse un tube de verre terminé par un robinet. Dans le second flacon, on met de l'acide chlorhydrique du commerce, étendu de moitié de son volume d'eau. Si le robinet du premier flacon est ouvert, le liquide acide passe par le tube de caoutchouc, et va réagir sur le zinc; il se produit de l'hydrogène et du chlorure de zinc :



L'hydrogène chasse l'air du flacon et se dégage ensuite à son tour. Quand on ferme le robinet, le gaz qui se produit refoule le liquide; ce

¹ Membrane des intestins, amincie à l'aide de solutions faibles de potasse.

lui-ci retourne dans le second flacon, et, le zinc cessant d'être en contact avec l'acide, la production d'hydrogène s'arrête. Il suffit d'ouvrir de nouveau le robinet pour avoir un courant d'hydrogène. Quand on veut avoir une pression supérieure à la pression atmosphérique, on soulève le flacon qui contient l'acide. — On préfère ici l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique, parce que le chlorure de zinc reste toujours dissous dans l'excès d'acide, tandis que le sulfate de zinc cristallise et bouche bientôt le tube de communication.

EAU

$110 = 9$ correspond à 2 vol.

$H^2O^2 = 18$ correspond à 4 vol.

82. Composition de l'eau. — Jusqu'à la fin du siècle dernier, l'eau était regardée comme un élément. En 1781, Cavendish constata, à l'aide de l'appareil décrit au § 76, que l'hydrogène, en brûlant, produit de l'eau; Watt répéta cette expérience en 1783; mais, imbus tous deux de la théorie du phlogistique, ils ne surent pas tirer les conséquences de leur expérience. C'est dans cette même année 1783 que Lavoisier, aidé de Meusnier, reconnut la composition de l'eau, et prouva, tant par la synthèse que par l'analyse, qu'elle est formée d'oxygène et d'hydrogène, qui, en se combinant, donnent un poids d'eau égal à la somme des poids des deux gaz.

SYNTHÈSE DE L'EAU PAR LAVOISIER ET MEUSNIER. — Dans un grand ballon (*fig. 62*), préalablement rempli d'oxygène, ils faisaient arriver un courant d'hydrogène par un tube effilé, et l'enflammaient à l'aide d'étincelles électriques jaillissant entre deux boutons métalliques placés de part et d'autre de l'ouverture du tube. Deux robinets réglaient l'arrivée en proportion convenable, dans le ballon, de l'oxygène et de l'hydrogène fournis par des gazomètres distincts. Pendant toute la durée de la combustion, on vit l'eau ruisseler sur les parois du ballon et se réunir au fond. Ils en obtinrent ainsi 160 gr. : et ce poids d'eau était précisément égal à la somme des poids des gaz employés. Quant aux volumes, ils constatèrent que le volume de l'hydrogène était à peu près le double de celui de l'oxygène.

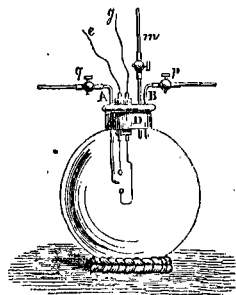


Fig. 62. — Synthèse de l'eau par Lavoisier et Meusnier.

ANALYSE DE L'EAU PAR LAVOISIER ET MEUSNIER. — Pour compléter la démonstration, Lavoisier et Meusnier réalisèrent, quelques mois plus tard, la décomposition de l'eau par le fer, à l'aide d'un appareil analogue celui que nous avons décrit (§ 71) en parlant de la préparation de l'hydrogène; il n'en diffère (*fig. 63*) qu'en ce que, à la suite du tube chauffé

BB, se trouve un serpentín C constamment refroidi, et dont l'extrémité plonge dans un flacon D, destiné à recevoir l'eau provenant de la condensation de la vapeur non décomposée par le fer; le gaz hydrogène, au sortir de ce flacon, se rend dans une cloche E placée sur la cuve à eau. L'augmentation du poids du fer représente le poids de l'oxygène primitivement contenu dans l'eau décomposée; le poids de l'hydrogène se conclut du volume du gaz obtenu; on a d'ailleurs le poids de l'eau décomposée en pesant la cornue avant et après l'expérience, et retranchant de la différence le poids de l'eau condensée dans le serpentín.

CONCLUSION. — Ces diverses expériences établissaient d'une manière

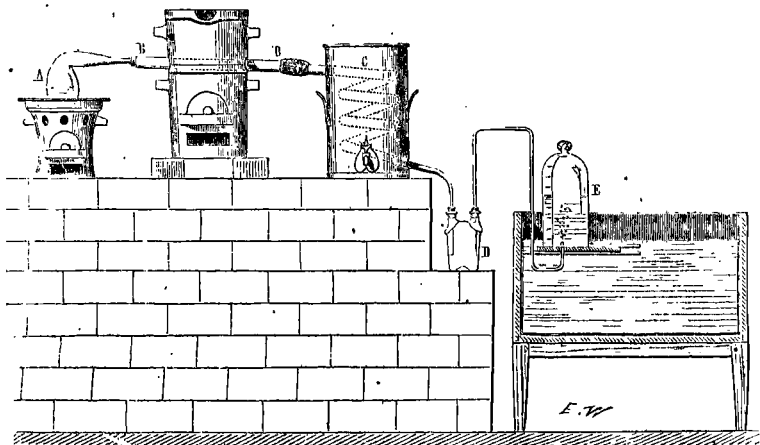


Fig. 65. — Analyse de l'eau par Lavoisier et Meusnier.

irréfutable la nature de l'eau, mais elles ne pouvaient pas indiquer sa composition centésimale, parce que la mesure des volumes n'avait pas alors la précision qu'elle a acquise depuis. On pouvait en conclure seulement que le rapport des volumes de l'hydrogène et de l'oxygène était à peu près celui de 2 à 1. Quant à la composition en poids, elle était bien plus incertaine encore; car elle devait se déduire des volumes et de la connaissance des densités. Or on ne savait pas dessécher les gaz, et la densité de l'hydrogène humide est supérieure à celle de l'hydrogène sec, tandis que celle de l'oxygène humide est inférieure à celle de l'oxygène sec: il y avait donc là une double cause d'erreur que le perfectionnement des méthodes expérimentales pouvait seul faire disparaître: aussi ne devons-nous pas nous étonner de voir Lavoisier déduire, de ses expériences, que le rapport des poids était à peu près de 6 à 1, rapport notablement différent du véritable, qui est de 8 à 1.

ANALYSE DE L'EAU PAR LA PILE. — En 1800, Carlisle et Nicholson par-

vinrent à décomposer l'eau à l'aide de la pile (3, 2°). Comme Lavoisier, ils reconnurent que le volume de l'hydrogène est à peu près double de celui de l'oxygène.

83. Synthèse eudiométrique. — En 1805, à la suite de nombreuses expériences eudiométriques, Gay-Lussac et de Humboldt établirent définitivement que l'eau résulte de la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène dans la proportion exacte de 2 vol. du premier gaz contre 1 vol. du second. Ces expériences, souvent reproduites depuis, se font de la manière suivante :

On a introduit dans l'eudiomètre à eau (fig. 64) 100 vol. d'oxygène et 100 vol. d'hydrogène, et l'on excite l'étincelle ; après la détonation, on constate que sur les 200 vol. du mélange il reste 50 vol. de résidu ; ce résidu est de l'oxygène, car il est absorbable par le phosphore. Sur les 150 vol. qui ont disparu en donnant de l'eau, il y avait donc 50 d'oxygène, et par suite 100 d'hydrogène, ce qui justifie la composition ci-dessus énoncée. Cependant, il arrive fréquemment que le résidu est un peu supérieur à 50 vol. : c'est que la vapeur d'eau produite laisse, en se condensant, un vide, et par suite occasionne le dégagement d'une petite quantité de gaz dissous dans l'eau. Il est préférable d'employer pour cette expérience l'eudiomètre à mercure ; il donne toujours un résidu de 50 vol.

Si l'on veut avoir, non-seulement le rapport des volumes des gaz composants, mais encore le volume de la vapeur d'eau produite, il faut avoir recours aux densités 0,0692 de l'hydrogène, 1,1056 de l'oxygène, et 0,622 de la vapeur d'eau.

On a ainsi, en désignant par p le poids de l'unité de volume d'air dans les conditions de température et de pression où nous prenons les gaz et la vapeur, et en écrivant que la somme des poids d'hydrogène et d'oxygène employés est égale au poids de la vapeur d'eau formée :

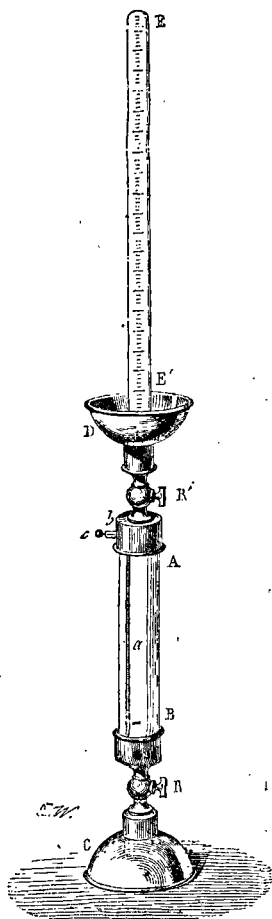


Fig. 64.
Synthèse eudiométrique.

$$2.0,0692.p + 1.1,056.p = x.0,622.p ;$$

$$\text{d'où} \quad x = \frac{2.0,692 + 1.1,1056}{0,622} = 2.$$

Ainsi, 2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène sont condensés en 2 vol. Cette expérience, faite en 1805 par Gay-Lussac et de Humboldt, fut le point de départ des recherches qui conduisirent Gay-Lussac à la découverte des lois qui portent son nom (30).

84. Synthèse de l'eau en poids. — La composition de l'eau en poids pourrait se déduire de sa composition en volumes, à l'aide des densités des gaz oxygène et hydrogène; mais la moindre erreur sur ces densités altérerait le rapport des poids; il vaut mieux la déterminer directement.

La méthode employée consiste à faire passer un courant d'hydrogène sec et pur sur un poids connu d'oxyde de cuivre chauffé dans un ballon de verre vert. L'oxyde se réduit, il se forme de l'eau qu'on recueille et qu'on pèse : la perte de poids de l'oxyde donne le poids de l'oxygène : le poids de l'hydrogène est égal à la différence entre le poids de l'eau et celui de l'oxygène. Cette méthode, indiquée par Berzelius et Dulong, a été appliquée en 1845 par Dumas avec toutes les précautions nécessaires pour assurer aux résultats une exactitude absolue.

Dans ses expériences, l'hydrogène impur, obtenu par l'action du zinc du commerce sur l'eau acidulée par l'acide sulfurique, se purifie en passant à travers des tubes en U (*fig. 65*), contenant de la pierre ponce imbibée d'azotate de plomb pour le premier, de sulfate d'argent pour le second, et de potasse caustique pour le troisième. L'azotate de plomb absorbe l'acide sulfhydrique; le sulfate d'argent décompose l'hydrogène arsénié et l'hydrogène phosphoré; la potasse retient l'hydrogène carboné et l'hydrogène silicié. Deux tubes en U, contenant de l'acide phosphorique anhydre et refroidis par de la glace, sont destinés à arrêter toute trace d'humidité; un dernier tube, plus petit, appelé *tube témoin*, contient également de l'acide phosphorique; son poids ne doit pas varier pendant toute la durée de l'expérience.

L'hydrogène, ainsi purifié, arrive dans le ballon contenant l'oxyde de cuivre sec. A la suite de ce premier ballon s'en trouve un second destiné à recevoir la plus grande partie de l'eau produite; la petite quantité d'eau qui ne s'y est pas condensée est arrêtée dans des tubes à acide phosphorique, dont l'un est, pour plus de précaution, entouré de glace. Un nouveau tube témoin indique, par la constance de son poids, que toute l'eau a bien été absorbée.

Avant de commencer l'expérience, on chauffe le ballon à oxyde de cuivre, pour le dessécher, et on y fait le vide; puis on le pèse après refroidissement: le second ballon, ainsi que les tubes qui suivent, sont pesés pleins d'air. On assemble ensuite les diverses parties de l'appareil et on fait passer l'hydrogène. Lorsque tout l'air a été expulsé et

remplacé par l'hydrogène, on chauffe l'oxyde de cuivre avec une forte lampe à alcool jusqu'à ce qu'il soit presque entièrement réduit ; le dégagement de l'hydrogène doit, du reste, être continué jusqu'à complet refroidissement. Avant de procéder à la pesée, il convient de faire de nouveau le vide dans le ballon à oxyde de cuivre, et de faire passer dans le second et dans les tubes un courant d'air sec pour en expulser l'hydrogène. Le poids de l'oxygène est fourni par la diminution de poids du premier ballon ; l'augmentation de poids du second ballon et des tubes donne le poids de l'eau produite ; la différence entre le poids de l'eau et celui de l'oxygène représente le poids de l'hydrogène. C'est ainsi que M. Dumas a trouvé que l'eau est formée de :

Hydrogène . . .	11,11	}	100 ou	}	1	9
Oxygène	88,89				8	9

On rapporte fréquemment aujourd'hui l'équivalent des gaz composés de la chimie minérale à 4 vol., comme ceux de la chimie organique; la formule de l'eau $\text{HO} = 9$, correspondant à 2 vol., est alors remplacée par la formule $\text{H}^2\text{O}^2 = 18$, qui correspond à 4 vol. Nous indiquerons, à propos de chacun des gaz composés, la formule qui correspond à 4 vol.

85. Propriétés physiques. —

L'eau pure est inodore et sans saveur. Elle se présente dans la nature sous les trois états : elle existe à l'état de glace ou de neige, sur les hautes montagnes, en toute saison ; à l'état liquide, dans les rivières, les lacs et la mer ; à l'état de vapeur,

dans l'atmosphère. L'eau se solidifie à une température qui a été prise pour le zéro du thermomètre centigrade; elle cristallise alors en prismes hexagonaux étoilés (fig. 66). La neige présente souvent cette forme.

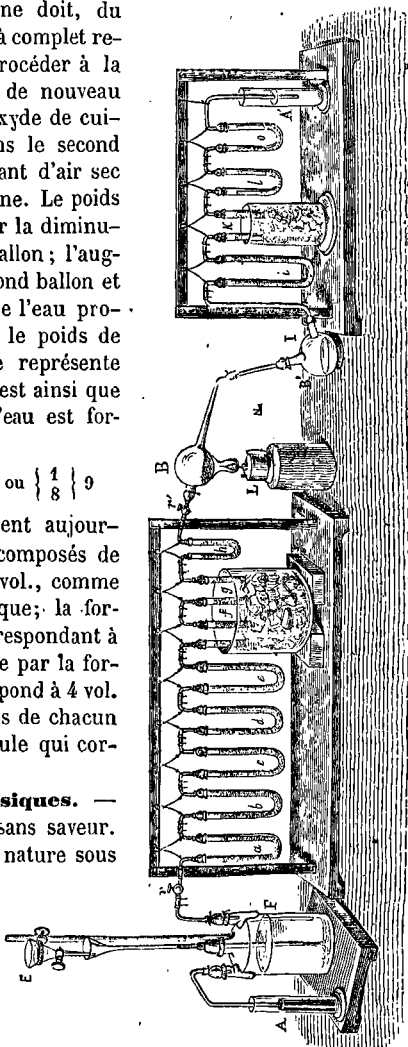


Fig. 65. — Synthèse de l'eau (Dumas).

Pendant sa solidification, l'eau augmente de volume; sa densité diminue et devient 0,91674 (Bunsen). On peut démontrer cette augmentation brusque de volume à l'aide d'un pistolet fermant par un bouchon à vis, ou plus simplement avec une fiole de verre pleine d'eau dont le bouchon est solidement fixé avec une ficelle. On plonge cette fiole dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin; au bout de quelques instants, on est averti de la rupture de la fiole par un petit bruit sec.

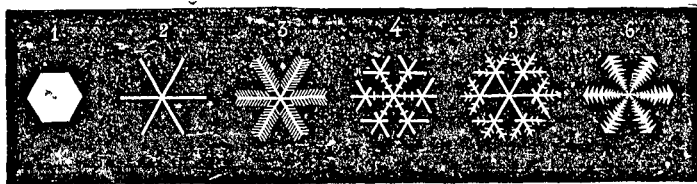


Fig. 66. — Cristaux de neige ou de glace.

Cette augmentation de volume explique pourquoi la glace reste à la surface de l'eau; elle nous fait aussi comprendre pourquoi les vases, même les plus résistants, remplis d'eau, se brisent au moment de la congélation. La rupture des pierres dites gélives, celle des tissus cellulaires des plantes, et la décomposition rapide des fruits gelés, tiennent à la même cause.

Lorsqu'on l'échauffe, l'eau se contracte depuis 0° jusqu'à 4°; elle se dilate ensuite, si la température continue à s'élever. L'eau à 0° est 772 fois plus dense que l'air. Sa densité à 4° a été prise pour unité; sa densité à 0° est 0,999873. Sa chaleur spécifique est prise pour unité; elle est de beaucoup supérieure à celle des autres liquides ou solides: ainsi elle est 30 fois plus grande que celle du mercure liquide. Sa chaleur latente de fusion, égale à 79,25 calories, d'après M. Regnault et MM. Delaprovostaye et Desains, ou à 80 calories, d'après Black, Person, Hless et M. Bunsen, et sa chaleur de vaporisation, égale à 537 calories, sont de beaucoup supérieures à celles des autres liquides⁴. Elle émet à toute température des vapeurs qui se mêlent à l'air, et cela d'une manière d'autant plus active que la température est plus élevée; elle entre en ébullition sous la pression de 0^m,76, à une température qui a été prise pour le 100° degré du thermomètre centigrade. La densité de la vapeur d'eau est 0,623 de celle de l'air.

⁴ Ces propriétés exceptionnelles empêchent à la surface de la terre les variations brusques de température qui rendraient impossible l'existence des végétaux et des animaux; elles expliquent comment, sur les côtes de la mer où l'air est saturé de vapeur d'eau, on éprouve de moins grands froids en hiver et des chaleurs moindres en été que dans l'intérieur des continents. En effet, dès que la température s'y abaisse, une certaine quantité de la vapeur d'eau de l'atmosphère saturée se liquéfie et, restituant sa chaleur de vaporisation, limite l'abaissement de température. Quand, au contraire, la température s'élève, une nouvelle quantité d'eau passe à l'état de vapeur en absorbant de la chaleur et empêche ainsi une trop grande élévation de température.

L'eau est remarquable par son pouvoir dissolvant, qui s'exerce sur les solides, les liquides et les gaz. La solubilité des corps solides ou liquides augmente en général quand la température s'élève; c'est le contraire pour la solubilité des gaz.

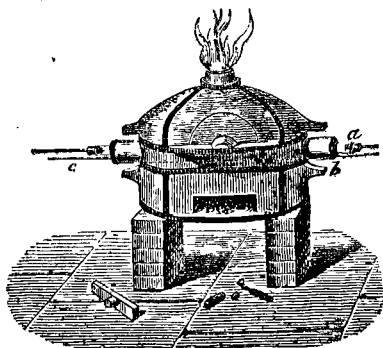
Si l'eau des rivières est verte, cela tient à ce qu'elle a dissous des matières étrangères; l'eau pure est incolore sous une petite épaisseur, elle est d'un bleu indigo sous une grande épaisseur; telle est l'eau qui sort des glaciers, celle du lac de Genève, par exemple.

§6. Propriétés chimiques. — L'eau se décompose par la chaleur et par l'électricité. La décomposition de l'eau par la pile (82) a été faite pour la première fois par Carlisle et Nicholson en 1800.

Grove a démontré le premier que l'eau est décomposée par la chaleur : il plongeait dans l'eau une boule de platine fortement chauffée et constatait le dégagement autour de cette boule de bulles formées d'un mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène.

DISSOCIATION DE L'EAU. — Depuis, M. H. Sainte-Claire Deville a démontré que la vapeur d'eau subit déjà à partir d'environ 1000° une décomposition qui est partielle pour une température donnée et progressive à mesure que la température s'élève (*dissociation*, 25). (Pour le prouver, M. H. Sainte-Claire Deville prend un tube de porcelaine poreuse fixé dans l'axe

d'un tube de porcelaine vernie et imperméable (*fig. 67*), qu'il chauffe au rouge vif. Il fait alors arriver dans le tube intérieur un courant de vapeur d'eau et, dans l'espace annulaire, un courant de gaz acide carbonique. Les gaz sortant de l'appareil sont reçus sur une cuve contenant de la lessive de potasse dans des tubes de 1 centimètre de diamètre et 1 mètre de hauteur; l'acide carbonique est absorbé, et le gaz qui se rassemble au sommet du tube



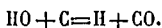
est un mélange d'oxygène et d'hydrogène. Une partie de la vapeur d'eau s'est donc dissociée dans le tube de terre poreuse. Le gaz hydrogène provenant de la dissociation de l'eau a traversé, d'après les lois de l'endosmose, le tube poreux plus vite que l'oxygène, et s'est trouvé ainsi séparé, par l'action d'un simple filtre, de ce dernier gaz. Il se dégage avec l'acide carbonique à l'extrémité du tube extérieur, tandis que l'oxygène et un peu d'acide carbonique se dégagent à l'extrémité du tube intérieur. M. H. Sainte-Claire Deville obtenait ainsi environ 1 c. c. de mélange détonant pour 1 gramme d'eau;

Fig. 67. — Dissociation de l'eau. (H. Sainte-Claire Deville.)

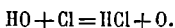
M. Deville a même pu constater la dissociation de l'eau sans employer de tube poreux. Pour cela, il a fait passer un courant rapide d'acide carbonique saturé de vapeur d'eau dans un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine et chauffé à une température voisine de celle du ramollissement de la porcelaine. Les gaz recueillis contenaient de l'oxygène et de l'hydrogène libres, mais on en recueillait beaucoup moins que dans l'expérience précédente pour le même poids d'eau employée, parce que les gaz oxygène et hydrogène, devenus libres dans les parties les plus chaudes du tube, n'étant pas séparés l'un de l'autre par un tube poreux jouant le rôle de filtre, se recombinaient en grande partie dans l'espace moins chaud de l'appareil. Si une portion de ces gaz échappe à la recombinaison, cela tient à la vitesse du courant qui entraîne rapidement le mélange dans les parties froides du tube où la température n'est plus assez élevée pour que l'oxygène et l'hydrogène puissent se recombinaison, surtout quand ils sont dilués dans une grande quantité de gaz inerte qui rend le mélange moins combustible.

M. Deville a reconnu qu'on ne réussit pas à constater la dissociation de la vapeur d'eau pure passant en courant, même très-rapide, dans un tube de platine fortement chauffé, parce que l'eau peut se reconstituer entièrement, grâce à l'absence de gaz étranger susceptible de diminuer la combustibilité du mélange d'oxygène et d'hydrogène, et aussi parce que la chaleur latente de la vapeur d'eau, qui est considérable, met obstacle à un refroidissement très-rapide de la masse gazeuse.

ACTION DES MÉTALLOIDES. — Plusieurs métalloides décomposent l'eau au rouge; les uns s'emparent de son oxygène, les autres s'emparent de son hydrogène: on a un exemple du premier mode d'action, lorsqu'on fait passer de la vapeur d'eau sur du charbon contenu dans un tube de porcelaine chauffé au rouge; le charbon s'empare de l'oxygène de l'eau pour former de l'oxyde de carbone qui se dégage avec l'hydrogène:



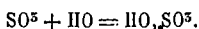
On a un exemple du second mode d'action, quand on fait passer à la fois du chlore et de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine chauffé au rouge; le chlore s'empare de l'hydrogène et forme de l'acide chlorhydrique, qui se dégage avec l'oxygène mis en liberté:



ACTION DES MÉTAUX. — Parmi les métaux, ceux qu'on appelle nobles, tels que l'argent, l'or et le platine, sont les seuls qui ne décomposent pas l'eau pour s'emparer de son oxygène; tous les autres, s'unissant à l'oxygène, mettent l'hydrogène en liberté. Les uns, comme le potassium ou le sodium (*fig.* 68), agissent à la température ordinaire, d'autres à une température plus ou moins élevée: ainsi le fer décompose l'eau au

rouge sombre (fig. 49), tandis que le cuivre ne la décompose qu'au rouge blanc.

ACTION DES ACIDES. — L'eau joue souvent le rôle de base avec les acides forts. Cette combinaison de l'eau avec les acides anhydres se fait souvent avec un grand dégagement de chaleur; c'est ce qui s'observe quand on met en contact de l'eau et de l'acide sulfurique anhydre; il se produit de l'acide sulfurique hydraté ou sulfate d'oxyde d'hydrogène :



ACTION DES BASES. — L'eau se conduit comme un acide vis-à-vis des bases puissantes. Il y a dégagement de chaleur quand on verse un peu d'eau sur de la chaux vive, et il se produit un hydrate de chaux :

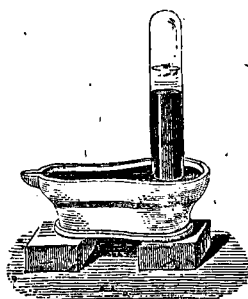
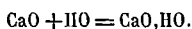


Fig. 68. — Décomposition de l'eau par le potassium.

87. Composition de l'eau ordinaire. — L'eau ne se rencontre jamais à l'état de pureté dans la nature : l'eau tombée sous forme de pluie ou de rosée a dissous dans l'atmosphère de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique, ainsi qu'une petite quantité d'ammoniaque et d'azotate d'ammoniaque. L'eau qui, après s'être infiltrée dans le sol, en ressort pour former les sources, contient, outre les gaz dissous, diverses substances empruntées au sol, et qui lui communiquent des qualités variables avec la nature des terrains dans lesquels elle a séjourné.

88. Gaz dissous dans l'eau.

— Toutes les eaux exposées au contact de l'air en contiennent les éléments.

La présence de l'air à l'état de dissolution

est indispensable à la respiration des poissons. Si, en effet, on vient à plonger un poisson dans de l'eau que l'on a privée d'air en la faisant d'abord bouillir, puis refroidir à l'abri de l'atmosphère, le poisson périt au bout de quelques instants.

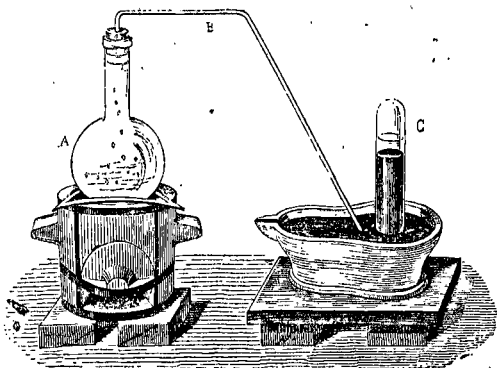


Fig. 69. — Extraction des gaz dissous dans l'eau.

Pour recueillir les gaz qu'une eau tient en dissolution, on remplit de cette eau un ballon d'un litre environ (*fig. 69*), fermé par un bouchon que traverse un tube également plein d'eau, et aboutissant sur une petite cuve à mercure. On chauffe l'eau; elle se dilate et se déverse en partie sur la surface de la cuve: bientôt apparaissent des bulles de gaz, qui partent du fond du ballon. On place alors une éprouvette pleine de mercure au-dessus de l'extrémité du tube: l'air qui se dégage s'y rassemble avec une petite quantité d'eau chassée du ballon par l'ébullition. Au bout d'environ vingt minutes, l'eau qui a passé dans l'éprouvette est assez chaude pour ne plus dissoudre de gaz. On mesure alors le volume du gaz dégagé, on en absorbe l'acide carbonique par la potasse, et on analyse le résidu par l'eudiomètre.

Les résultats varient avec la nature de l'eau: un litre d'eau de pluie a donné à M. Péligot 23 cent. cubes de gaz formés de :

c. c.		c. c.	
Azote	15,1	Azote	65,66
Oxygène.	7,4	Oxygène.	52,15
Acide carbonique. .	0,5	Acide carbonique. .	2,19
} = 23, ce qui		} 100,00	
correspond à		correspond à	

Un litre d'eau de Seine lui a donné 54^o,1 de gaz formés de :

c. c.		c. c.	
Azote	21,4	Azote	59,55
Oxygène.	10,1	Oxygène.	18,67
Acide carbonique. .	22,6	Acide carbonique. .	41,78
} = 54,1, ce qui		} 100	
correspond à		correspond à	

L'eau courante contient donc beaucoup plus d'acide carbonique que l'eau de pluie. Cette différence tient surtout à ce que l'acide carbonique se trouve dans les eaux courantes, non-seulement à l'état de dissolution, mais encore à l'état de combinaison avec le carbonate de chaux.

Les volumes de l'azote et de l'oxygène dissous dans l'eau sont, d'après les expériences précédentes, à peu près dans le rapport de 67 à 35 ou de 2 à 1, rapport très-différent de celui où ils existent dans l'air.

Cette différence trouve son explication dans les lois suivantes :

89. Loi de la solubilité des gaz. — Ces lois, découvertes au commencement de ce siècle, sont au nombre de deux :

1^{re} Loi. *L'eau, en contact avec une atmosphère indéfinie d'un gaz, en dissout un volume qui, ramené à la pression de cette atmosphère, est, pour une température donnée, dans un rapport constant avec le volume du liquide.*

Ainsi, l'eau à 0° placée en présence d'une atmosphère indéfinie de gaz oxygène en dissout un volume qui est 0,04114 du volume d'eau, c'est-à-dire qu'un litre d'eau à 0° dissout 41^o,14 de gaz oxygène.

En présence d'une atmosphère illimitée d'azote, l'eau à 0° en dissout un volume qui est 0,02035 du volume de l'eau, ce qui revient à dire qu'un litre d'eau à 0° dissout 20^o,35 d'azote.

Ce rapport constant ou, ce qui revient au même, le volume de gaz dissous par un litre d'eau, est le *coefficient de solubilité* du gaz.

Le coefficient de solubilité varie avec la température : ainsi celui de l'oxygène, qui à 0° est 0,04114, n'est plus à 15° que 0,02989. Celui de l'azote, qui à 0° est 0,02035, n'est plus à 15° que 0,01478.

Les coefficients de solubilité seront indiqués à propos de chaque gaz

Il résulte de la loi précédente, énoncée pour la première fois par Henry de Manchester, en 1805, que le poids du gaz dissous par un volume donné de liquide est proportionnel à la pression que le gaz non dissous exerce sur le liquide. Le gaz dissous devra donc se dégager en totalité quand on fera le vide au-dessus de la dissolution, et, au contraire, si on augmente la pression du gaz mis en contact avec le liquide, on en pourra faire dissoudre un plus grand poids.

C'est ce qu'on utilise dans la préparation des eaux de Seltz artificielles : en mettant de l'eau en contact avec de l'acide carbonique comprimé à 7 atmosphères, par exemple, on lui fait dissoudre un poids de gaz 7 fois plus grand que celui qu'elle dissout quand l'acide carbonique a seulement la pression atmosphérique.

2° Loi. *L'eau, en présence d'une atmosphère formée de plusieurs gaz, dissout chacun d'eux comme s'il était seul, avec la pression qu'il possède dans le mélange.* (Dalton.)

C'est ainsi que l'eau en contact avec l'air atmosphérique dissout l'azote, comme si ce gaz existait seul avec une pression égale aux $\frac{4}{5}$ environ de la pression totale, et l'oxygène, comme s'il formait à lui seul l'atmosphère, avec une pression égale à $\frac{1}{5}$ de la pression totale : aussi le rapport dans lequel ces gaz se trouvent dissous est-il égal à

$$\frac{0,02035 \times \frac{4}{5}}{0,04114 \times \frac{1}{5}} = \frac{0,01628}{0,00823}, \text{ ce qui donne : } \begin{matrix} \text{Az.}, 66,4 \\ \text{Ox.}, 33,6 \end{matrix} 100.$$

C'est, en effet, dans ces proportions que l'air que l'on extrait de l'eau courante contient d'ordinaire les gaz oxygène et azote. (Voir aux problèmes sur la solubilité des gaz à la fin de l'ouvrage.)

90. Substances solides dissoutes dans l'eau. — Les eaux courantes tiennent toujours en dissolution des matières solides, telles que du sulfate de chaux, des chlorures de potassium, de sodium ou de calcium, et des traces d'azotate; ces sels y existent, grâce à leur solubilité. Les eaux courantes contiennent, en outre, d'autres substances, comme le carbonate de chaux, le phosphate de chaux et la silice qui, insolubles dans l'eau pure, sont solubles dans l'eau contenant l'acide carbonique.

En portant l'eau à l'ébullition, on élimine l'acide carbonique, et, par suite, on détermine la précipitation de ces derniers corps. Pour recueillir les premières substances, il faut évaporer à siccité. — Le poids total varie en général de 0^{sr},1 à 0^{sr},5 par litre d'eau.

Quelques réactions très simples permettent de constater la présence des

principales substances contenues d'ordinaire dans les eaux courantes.

CARBONATE DE CHAUX. — La présence du *carbonate de chaux* se reconnaît en versant dans l'eau à essayer quelques gouttes d'une solution alcoolique de *bois de Campêche* : cette liqueur jaune se colore en violet d'autant plus foncé, qu'il y a plus de carbonate ; elle se colore seulement en rose, s'il n'y en a qu'une petite quantité.

SULFATES. — On reconnaît la présence des *sulfates* en versant dans l'eau une solution d'*azotate de baryte*, qui donne un précipité blanc de sulfate de baryte insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique.

CHLORURES. — On constate l'existence des *chlorures* par l'*azotate d'argent*, qui forme un précipité blanc *caillebotté* de chlorure d'argent insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'ammoniaque.

CHAUX. — La présence de la *chaux* (qu'elle soit à l'état de sulfate, de chlorure, d'azotate ou de bicarbonate) se reconnaît par l'*oxalate d'ammoniaque*, qui détermine un précipité d'oxalate de chaux insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans l'acide azotique étendu.

MATIÈRES ORGANIQUES. — La présence des *matières organiques* se reconnaît à ce que l'eau, portée à l'ébullition avec quelques gouttes de *chlorure d'or*, prend une coloration brune, due à la réduction du sel d'or.

L'eau distillée ne doit donner de précipité avec aucun de ces réactifs.

91. Eau potable. — Pour qu'une eau soit bonne comme boisson, il faut qu'elle soit fraîche, sans odeur, d'une saveur faible, mais agréable ; elle doit cuire les légumes et dissoudre le savon.

Une eau ne remplit ces conditions que si elle est bien aérée et contient en dissolution des matières minérales dont le poids peut varier de 0^{sr},1 à 0^{sr},5 par litre. La présence de l'acide carbonique en quantité convenable la rend agréable au goût et facile à digérer. L'eau privée d'air a un goût fade, elle est d'une digestion difficile ; les goîtres dont sont affectés les habitants des plateaux voisins des glaciers sont dus, suivant M. Boussingault, à l'usage de l'eau non aérée qui provient de la fonte des glaces. — Sur les navires, l'eau obtenue par la distillation de l'eau de mer doit être exposée à l'air avant d'être employée.

La présence du carbonate de chaux, du phosphate de chaux et du chlorure de sodium dans l'eau, est utile pour la nutrition en général, et pour le développement osseux en particulier. Le sulfate de chaux est, au contraire, nuisible dès qu'il atteint 0^{sr},2 par litre.

EAU CRUE. — Une eau qui laisse un résidu supérieur à 0^{sr},6 par litre n'est pas potable ; cette eau est *lourde et indigeste* ; on l'appelle *eau crue*.

ESSAI D'UNE EAU POTABLE. — On reconnaît facilement une eau potable à ce qu'elle ne donne à la teinture de campêche qu'une légère coloration bleue, et ne forme pas de grumeaux quand on y verse quelques gouttes d'une solution alcoolique de savon.

Les eaux chargées de matières organiques (eaux dormantes des mares et des étangs) doivent être rejetées : elles se corrompent trop facilement ;

elles sont d'ailleurs privées d'oxygène, parce que ce gaz a été absorbé par la combustion lente des matières organiques.

Quand les eaux contiennent beaucoup de matières en suspension, on les *clarifie* en les filtrant à travers des terres poreuses.

92. Eau séléniteuse. — On appelle eaux *séléniteuses* les eaux contenant une grande quantité de sulfate de chaux, ce qui les rend impropres au savonnage et à la cuisson des légumes. Mises en contact avec le savon, elles donnent lieu à une double décomposition entre le savon alcalin et le sulfate de chaux, d'où résultent un sulfate alcalin et un savon calcaire insoluble. Le sulfate de chaux forme d'ailleurs avec les légumes un composé insoluble qui les durcit. On peut améliorer ces eaux, et les rendre propres au savonnage, par l'addition d'un peu de carbonate de soude, qui précipite la chaux à l'état de carbonate insoluble.

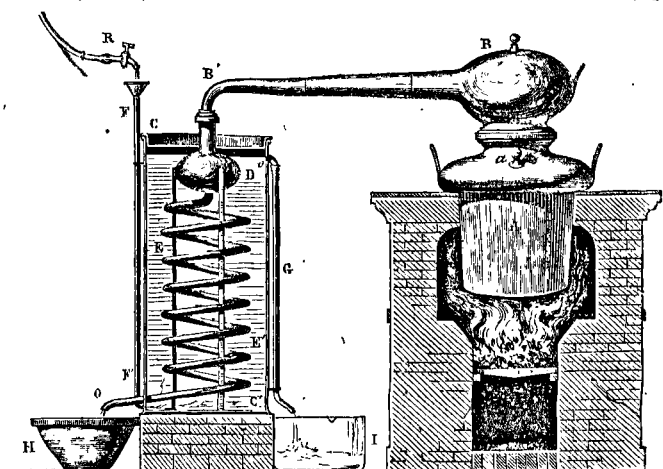
Eaux incrustantes. — Les eaux qui contiennent beaucoup de carbonate de chaux sont également impropres au savonnage; de plus, elles ont l'inconvénient d'incruster les tuyaux dans lesquels on les fait circuler. Elles prennent le nom d'*eaux pétifiantes*, quand, au sortir de leur source, elles perdent de l'acide carbonique, et, par suite, laissent déposer une partie de leur carbonate de chaux.

93. Eau distillée. — Pour avoir de l'eau distillée, on peut se servir, soit d'une cornue de verre communiquant avec un ballon refroidi, soit de l'alambic ordinaire. L'eau à distiller est versée dans la cuve en cuivre A (*cucurbite*); la vapeur, après s'être élevée dans le dôme B (*chapeiteau*), va se condenser en gouttelettes dans le tube DE enroulé en hélice (*serpentin*), entouré d'un vase F (*réfrigérant*) rempli d'eau froide (*fig. 70*). On ne recueille pas les premières gouttes d'eau, qui contiennent les impuretés provenant des parois du réfrigérant. Il faut d'ailleurs s'arrêter quand les trois quarts de l'eau ont passé à la distillation, afin d'éviter la projection des matières entraînées à l'état solide, et la production de l'acide chlorhydrique gazeux, qui pourrait résulter de la décomposition des chlorures alcalins par la silice.

94. Applications. — Parmi les applications de l'eau, nous rappellerons seulement ici son emploi continu pour dissoudre, purifier ou faire cristalliser un très-grand nombre de substances. Elle est constamment employée pour déterminer ou favoriser un grand nombre de réactions chimiques. L'industrie et les laboratoires l'utilisent à l'état de glace, à l'état liquide et à l'état de vapeur.

Dans la nature, c'est des eaux que les végétaux et les animaux tirent la plupart des principes minéraux qui leur sont nécessaires. Les eaux courantes vont porter à la mer les matières qu'elles tiennent en dissolution; l'évaporation de l'eau forme les nuages qui retombent en pluie à la surface du sol, où cette eau dissout des matières qui servent à la nutrition des végétaux et des animaux, ou qui vont former au fond des mers des dépôts semblables à ceux qui constituent les continents.

95. Eaux minérales. — La médecine utilise partout les eaux dites *minérales* qui, soit en vertu de leur température (*eaux thermales*), soit en vertu des matières qu'elles ont dissoutes dans le sein de la terre (*eaux minérales froides*), exercent sur l'économie une action souvent énergique



E. W.
Fig. 70. — Alambic ordinaire.

et sont, par suite, des agents thérapeutiques d'une grande efficacité.

Eaux gazeuses. — Les *eaux gazeuses* ont une saveur aigrelette; elles moussent en dégageant de l'acide carbonique quand on les agite; telles sont les eaux de Seltz, de Pougues, de Soultz, etc.

Eaux alcalines. — Les *eaux alcalines* ont une saveur âcre, elles verdissent le sirop de violette; elles contiennent du bicarbonate de soude; telle est l'eau de Vichy, celles de Vals, de Saint-Nectaire, d'Ems.

Eaux sulfureuses. — Les *eaux sulfureuses* ont une odeur fétide rappelant celle des œufs pourris; elles contiennent du sulfure de sodium ou de calcium; telles sont les eaux de Barèges, de Bagnères, d'Engbien, etc.

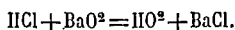
Eaux ferrugineuses. — Les *eaux ferrugineuses* ont une saveur styptique comme l'encre. Le fer s'y trouve, soit à l'état de bicarbonate, comme dans les eaux de Spa ou d'Orezza, soit à l'état de sulfate (eaux de Passy, eau de Cransac), soit enfin en combinaison avec un acide organique, l'acide crénique ou apocrénique (eaux de Forges, Seine-Inférieure).

Eaux salines. — Les *eaux salines* ont une saveur saline; elles contiennent, soit du chlorure de sodium avec de petites quantités de bromure et d'iode alcalins (eaux de Kreuznach), soit du sulfate de soude et du chlorure de sodium (eaux de Carlsbad), soit enfin du sulfate de magnésie (eaux de Sedlitz, de Pullna, d'Epsom, etc.).

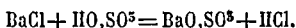
EAU OXYGÉNÉE (HO^2 ou H^2O^4).

96. Historique. — Thénard, en étudiant l'action des acides sur le bioxyde de baryum, découvrit, en 1818, l'eau oxygénée ou bioxyde d'hydrogène, dont les propriétés singulières méritent de fixer l'attention.

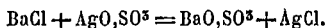
97. Préparation. — Pour préparer l'eau oxygénée, on met dans un verre entouré de glace environ 200 c. c. d'eau et 60 gr. d'acide chlorhydrique concentré et fumant. On pulvérise ensuite 10 gr. de bioxyde de baryum, que l'on humecte d'eau pour en faire une bouillie claire. On verse peu à peu ce bioxyde dans l'acide, en agitant constamment. Le bioxyde de baryum se dissout en donnant de l'eau oxygénée et du chlorure de baryum (avec dégagement de 11,000 calories)¹ :



L'eau oxygénée obtenue dans cette première opération est mêlée avec un grand excès d'eau. Pour augmenter la proportion d'eau oxygénée, on verse goutte à goutte dans la liqueur de l'acide sulfurique, qui précipite la baryte et régénère l'acide chlorhydrique :



On filtre et on peut recommencer à mettre dans la liqueur une nouvelle quantité de bioxyde de baryum pulvérisé et humecté d'eau. Quand on a ainsi recommencé l'opération un certain nombre de fois, on se débarrasse du chlore et du baryum en versant dans la liqueur, non plus de l'acide sulfurique, mais du sulfate d'argent ; il se précipite du sulfate de baryte et du chlorure d'argent :



L'eau oxygénée ainsi préparée est évaporée dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse, en présence de l'acide sulfurique qui absorbe peu à peu la vapeur d'eau. L'eau oxygénée au maximum de concentration dégage 475 fois son volume de gaz oxygène.

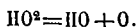
On n'a pas toujours besoin d'eau oxygénée aussi concentrée. Si on opère comme nous l'avons indiqué d'abord et sans concentrer, on a, quand 100 gr. de bioxyde de baryum ont été dissous, une eau oxygénée qui peut dégager environ 30 fois son volume de gaz oxygène.

Quand on veut avoir de l'eau oxygénée étendue, on peut remplacer avantageusement l'acide chlorhydrique par l'acide phosphorique, l'acide fluorhydrique ou l'acide hydrofluosilicique, qui forment, avec la baryte, des composés insolubles ; il suffit de filtrer la liqueur pour avoir immédiatement de l'eau oxygénée, mais elle est moins pure que par le procédé de Thénard, à cause de l'impureté des acides employés.

¹ Dans la formation de l'eau oxygénée $\text{HO} + \text{O} = \text{HO}^2$, il y a absorption de 10,740 calories : aussi ce composé ne se produit-il pas directement avec l'eau et l'oxygène libres. S'il prend naissance quand on fait agir l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum, c'est que la formation du chlorure de baryum produit une quantité de chaleur plus grande que celle qui est nécessaire à la formation de l'eau oxygénée. En effet la réaction $\text{BaO} + \text{HCl} = \text{BaCl} + \text{HO}$ dégage 27,790 calories. De ces 27,790 calories, il y a dans la réaction $\text{BaO}^2 + \text{HCl} = \text{BaCl} + \text{HO}^2$ 6,030 calories qui sont employées à ramener le bioxyde de baryum BaO^2 à $\text{BaO} + \text{O}$ et 10,740 calories qui sont absorbées par la combinaison $\text{HO} + \text{O} = \text{HO}^2$. Le reste, c'est-à-dire 11,000 calories peuvent seules se dégager.

98. Propriétés physiques. — L'eau oxygénée est un liquide incolore, inodore, d'une saveur métallique désagréable. Quand elle est au maximum de concentration, elle a une consistance sirupeuse; sa densité est alors 1,452. Elle ne se solidifie pas à -50° . La force élastique de sa vapeur étant beaucoup plus faible que celle de l'eau, on peut la concentrer dans le vide, mais elle s'y décompose peu à peu. Cette décomposition est d'autant plus lente que la température est moins élevée.

99. Propriétés chimiques. — La chaleur décompose facilement l'eau oxygénée. A la température de 20° , la décomposition se fait déjà assez vite quand la liqueur est concentrée; on lui donne de la stabilité en l'étendant d'eau et en la rendant acide; alors elle ne se décompose pas sensiblement au-dessous de 50° . A 100° , l'eau oxygénée étendue se décompose en eau et oxygène:



L'eau oxygénée ne joue ni le rôle de base, ni le rôle d'acide; en contact avec le papier de tournesol, elle le décolore. Elle blanchit la peau en produisant la sensation d'une brûlure.

Le bioxyde d'hydrogène est un corps très-facilement décomposable; nous avons déjà vu qu'il se décompose dans le vide ou par une élévation de température. Ces propriétés nous feront comprendre sa manière d'être en présence des différents corps. On distingue ordinairement dans cette action trois cas:

1° *Oxydation produite par le bioxyde.* — L'eau oxygénée se décompose au contact de certains corps qu'elle oxyde; parmi eux, nous citerons:

L'arsenic, le sélénium, le potassium, le sodium, le molybdène et le tungstène; les protoxydes de baryum, de strontium, de calcium, de fer, d'étain, et le sous-oxycide de cuivre hydraté; le sulfure de plomb et le sulfure d'arsenic.

2° *Décomposition par simple contact des corps sans oxydation.* — La décomposition se fait très-rapidement au contact des corps pulvérulents, tels que l'or, le platine, le palladium, l'argent et le charbon. Le bioxyde de manganèse et d'autres oxydes produisent le même effet.

M. Gernez a constaté qu'un courant d'air, passant à travers la liqueur, la décompose lentement; il explique l'action de présence des corps pulvérulents ou poreux par l'existence dans ces corps d'une grande quantité d'air condensé: leur introduction dans l'eau oxygénée revient à l'introduction dans le liquide d'une atmosphère qui facilite la décomposition comme un courant d'air.

Parmi les matières organiques, il en est une, la fibrine, qui détermine la décomposition de l'eau oxygénée par simple contact, tandis que l'albumine et la caséine, qui ont la même composition, n'ont aucune action.

3° *Décomposition au contact de certains corps qui se décomposent en même temps.* — Le bioxyde d'argent en poudre, projeté dans l'eau oxygénée, y produit une vive effervescence et se décompose en décomposant l'eau oxygénée; l'ozone agit de même. Cette action tient au dégagement de chaleur qui accompagne la décomposition du bioxyde d'hydrogène (corps explosif).

100. Analyse. — On prend un poids déterminé d'eau oxygénée; on l'étend d'un poids d'eau connu et on met le tout dans un petit ballon de verre (fig. 71), fermé par un bouchon traversé par un tube à dégagement qui vient aboutir dans le haut d'une éprouvette contenant de l'air et placée sur la cuve à mercure. On chauffe à l'aide d'une petite lampe: l'eau oxygénée se décompose en eau qui reste dans le ballon et en oxygène qui va augmenter le volume

du gaz contenu dans l'éprouvette. Cette augmentation de volume permet de conclure le poids de l'oxygène dégagé; on a celui de l'eau en pesant de nouveau le ballon. On reconnaît ainsi qu'il y a autant d'oxygène dégagé qu'il en reste dans l'eau provenant de la décomposition.

La formule de l'eau oxygénée est donc HO^2 ou H^2O^4 .

101. Production de petites quantités d'eau oxygénée. — L'eau oxygénée ne se produit pas seulement dans l'action des acides sur le bioxyde de baryum. Il s'en forme également de petites quantités dans la décomposition de l'eau par la pile, et M. Schœnbein en a reconnu la formation dans toutes les oxydations lentes au contact de l'air.

Ainsi, lorsqu'on agite une lame de plomb amalgamé dans un flacon contenant de l'air et quelques centimètres cubes d'eau acidulée par de l'acide sulfurique, on trouve que l'eau contient, au bout d'un quart d'heure, une quantité sensible d'eau oxygénée. De même, si on abandonne un peu d'éther dans un flacon avec une petite quantité d'eau, l'éther s'acétifie, et cette acétification est accompagnée de la production d'eau oxygénée.

102. Réactifs de l'eau oxygénée. — Pour reconnaître de très-petites quantités d'eau oxygénée, il faut des réactifs très-sensibles.

1° Quelques gouttes d'une dissolution d'acide chromique contenant $\frac{1}{100}$ de cet acide, versées dans une liqueur contenant des traces d'eau oxygénée, prennent une coloration bleue, due à la formation d'acide perchromique. Quand cette coloration est faible, on agite le liquide avec un peu d'éther qui, rassemblant l'acide perchromique, prend une belle couleur bleue.

2° Une dissolution d'iode de potassium, additionnée d'empois d'amidon et d'un peu de sulfate de protoxyde de fer, se colore en bleu dans une liqueur qui contient un millionième d'eau oxygénée; le bioxyde d'hydrogène, oxydant le potassium, met en liberté l'iode en présence du sulfate de protoxyde de fer.

3° Une dissolution de permanganate de potasse, acidulée par l'acide sulfurique, se décolore au contact de petites quantités d'eau oxygénée.

103. Application. — L'eau oxygénée sert, dans les laboratoires, à la préparation du bioxyde de calcium ou de strontium. Dans l'industrie, on peut, comme l'a proposé Thénard, l'utiliser à la restauration des vieux tableaux noircis peu à peu par l'acide sulfhydrique : le carbonate de plomb blanc, qui était passé à l'état de sulfure noir, se change, au contact de l'eau oxygénée, en sulfate qui est blanc comme la céruse primitivement employée.

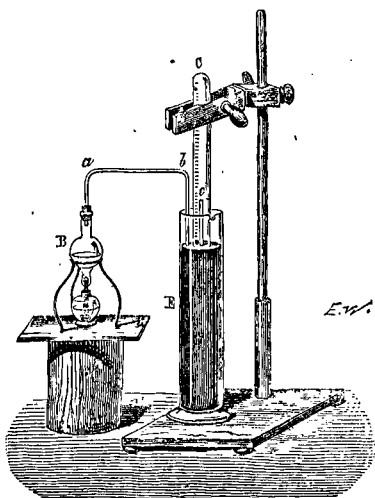


Fig. 71. — Analyse de l'eau oxygénée.

CHAPITRE III

CARBONE. — ACIDE CARBONIQUE. — OXYDE DE CARBONE. — CARBURES D'HYDROGÈNE.
GAZ DE L'ÉCLAIRAGE. — FLAMME. — LAMPE DE SURETÉ.

CARBONE (C)

Équiv. en poids = 6. Équiv. en vol. = 1 vol.

104. Propriétés physiques. — Le carbone se présente à nous sous des aspects très-variés : ainsi, le diamant, la plombagine, le noir de fumée, etc., ne sont que du carbone sous des formes différentes. Parmi les caractères qu'offre le carbone sous ses divers états, il en est un grand nombre, tels que la couleur, la densité, la dureté, la conductibilité pour la chaleur et l'électricité, etc., qui diffèrent tellement qu'il nous faudra étudier séparément ses diverses variétés.

Nous pouvons cependant indiquer quelques propriétés essentielles qui caractérisent le carbone, quel que soit l'aspect sous lequel on le rencontre.

Le carbone est un corps solide, infusible et fixe aux températures de nos fourneaux. Sous l'influence d'une pile de 500 éléments, Despretz a pu le ramollir et le volatiliser partiellement,

Il est insoluble dans tous les liquides, sauf dans la fonte de fer en fusion. Ce liquide, en se refroidissant, laisse déposer le carbone en paillettes d'un gris noirâtre (graphite)¹.

105. Propriétés chimiques. — Le carbone, sous quelque forme qu'on le trouve, se reconnaît à ce caractère essentiel, que 6 grammes de ce corps peuvent, en se combinant avec 16 grammes d'oxygène, donner 22 grammes d'acide carbonique, $C + 2O = CO_2$.

6 ^{es} de diamant dégagent en se transformant en acide carbonique.	47,000 calories.
6 ^{es} charbon de bois	48,500

L'acide carbonique ne se forme seul que lorsque le carbone brûle dans un excès d'oxygène (fig. 72) ; si c'est le carbone qui est en excès, la combustion produit, en outre, de l'oxyde de carbone.

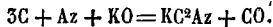
L'oxygène n'est pas le seul corps avec lequel le carbone puisse s'unir

¹ La chaleur spécifique du carbone croît avec la température ; celle du diamant est à 0° : 0,0947 ; à 200° elle est 0,2791. Au-dessous de 600° elle devient constante et égale à 0,467. Le carbone rentre donc dans la loi des chaleurs spécifiques de Dulong et Petit (583). (M. F. Weber.)

directement; le soufre est dans le même cas : si dans un tube chauffé au rouge et contenant du charbon on fait passer du soufre en vapeur, il se produit du sulfure de carbone CS^2 , composé semblable à l'acide carbonique CO^2 , et formé, comme on voit, dans des circonstances analogues, $C + 2S = CS^2$.

Le carbone peut se combiner à l'hydrogène dans l'arc voltaïque d'une très-forte pile, comme l'a montré M. Berthelot : quand on a fait jaillir l'arc voltaïque d'une pile de 50 éléments dans un ballon plein de gaz hydrogène, il se produit de l'acétylène C^2H^2 .

Le carbone se combine avec l'azote en présence des alcalis. Ainsi, un courant d'azote passant sur des charbons imprégnés de potasse donne du cyanogène qui reste uni au potassium, et de l'oxyde de carbone qui se dégage :



Le carbone combiné en petite quantité au fer forme l'acier et la fonte. On obtient du carbone pur en calcinant au rouge vif du sucre dans un creuset de porcelaine.

106. Action sur l'eau et les composés oxygénés. — Le carbone,

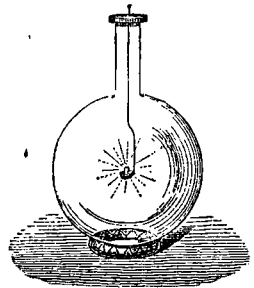


Fig. 72. — Combustion du charbon dans l'oxygène.

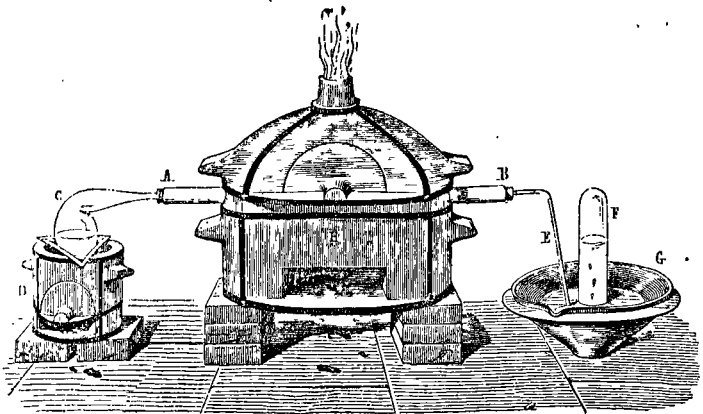
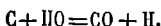


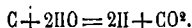
Fig. 75. Décomposition de la vapeur d'eau par le charbon au rouge.

dégageant beaucoup de ^{chaleur} carbone en se combinant avec l'oxygène, pourra prendre ce corps à beaucoup de composés oxygénés : ainsi il décompose l'eau à la chaleur rouge. On le démontre en faisant passer de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine (fig. 75) rempli de braïse et chauffé

au rouge vif; on voit se dégager de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone :



Comme la température n'est pas également élevée en tous les points, il se produit non-seulement de l'oxyde de carbone, mais un peu d'acide carbonique, résultant de l'action du charbon sur l'eau au rouge sombre :



Les gaz mis en liberté sont donc de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

On peut encore faire l'expérience, en introduisant, à l'aide d'une pince (fig. 74), un charbon incandescent sous une cloche pleine d'eau.

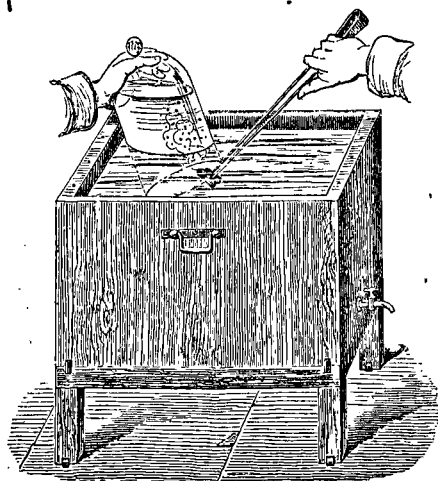


Fig. 74. — Gaz dégagé au contact de l'eau et d'un charbon incandescent.

Cette décomposition de l'eau par le charbon porté au rouge, et la production de gaz combustibles, expliquent comment une petite quantité d'eau projetée sur un brasier ardent en augmente l'intensité au lieu de la diminuer. Les forgerons utilisent constamment cette réaction : ils aspergent leur charbon d'un peu d'eau pour en activer la combustion.

La production de l'oxyde de carbone, gaz très-délétère, montre le danger qu'il y aurait à éteindre un feu au moyen de

l'eau dans une chambre où l'air ne se renouvelle pas.

Le charbon chauffé avec de l'acide sulfurique donne de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux (268). Il décompose l'ammoniaque au rouge, ainsi que nous le verrons à l'occasion de ce corps.

Le charbon incandescent décompose l'acide azotique et les azotates. Ainsi, un charbon allumé, placé au-dessus d'un verre à pied contenant de l'acide azotique très-concentré, brûle avec autant d'intensité que dans l'oxygène. Du nitre (azotate de potasse), projeté sur des charbons ardents, *fuse*, c'est-à-dire se décompose, en activant la combustion.

Les oxydes métalliques sont également réduits par le charbon. Si l'oxyde est difficilement réductible, il se produit de l'oxyde de carbone; c'est ce qui arrive avec l'oxyde de zinc (871).

Si l'oxyde est facilement réductible, il se produit de l'acide carbonique.

On peut le constater en chauffant dans un tube de verre (fig. 75) un mélange d'oxyde de cuivre et de charbon : il se dégage de l'acide carbonique et il reste du cuivre rouge pulvérulent.

107. Applications.

— L'affinité du carbone pour l'oxygène en fait un réducteur précieux pour l'industrie. C'est par lui qu'on réduit l'acide phosphorique et l'acide arsénieux dans la préparation du phosphore et de l'arsenic; il est constamment utilisé en métallurgie pour la réduction des oxydes (préparation du potassium, du sodium, du fer, du zinc, etc.).

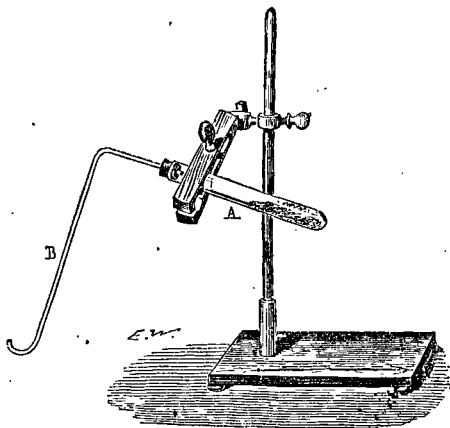


Fig. 75.— Réduction de l'oxyde de cuivre par le charbon.

108. Variétés du

carbone.— Les différentes variétés du carbone pur ou mêlé d'impuretés peuvent être réunies en deux groupes comprenant : le premier, les charbons naturels : *diamant, graphite ou plombagine, anthracite, houille, lignite*; le second, les charbons artificiels : *coke, charbon de cornues, charbon de bois, noir de fumée, noir animal.*

CHARBONS NATURELS.

DIAMANT

109. Nature du diamant. — La nature du diamant est restée longtemps inconnue; Lavoisier constata le premier que, lorsque l'on concentre, à l'aide d'une forte lentille, les rayons solaires sur un diamant placé dans un ballon plein d'oxygène, il brûle en donnant de l'acide carbonique. Davy a montré que l'acide carbonique est le seul produit formé, et que, par suite, le diamant est du carbone pur.

Soumis à l'action calorifique d'une forte pile, dans le vide ou dans un gaz inerte, le diamant se gonfle, noircit et se change en une espèce de graphite, qui laisse une trace grise sur le papier.

On trouve le diamant dans les sables d'alluvion, aux Indes, à l'île de Bornéo, au Brésil, en Sibérie et dans les monts Ourals. L'extraction du diamant en donne chaque année quelques kilogrammes, dont une très-petite portion est susceptible d'être utilisée dans la bijouterie.

110. Propriétés. — Le diamant est le plus dur des corps connus ; il raye tous les autres corps et ne peut être rayé par aucun d'eux. On ne peut l'user que par sa propre poussière ou par la poussière de bore.

Il est généralement incolore, quelquefois pourtant on rencontre des diamants jaunes, roses, bleus, verts, ou même noirs et opaques.

Le diamant est toujours cristallisé, soit en *octaèdres réguliers*, soit en cristaux à *vingt-quatre* ou à *quarante-huit* faces, dérivés de ce même octaèdre (*fig. 76*). Le plus souvent ses faces sont courbes, ce que l'on n'a pas encore expliqué d'une manière satisfaisante.

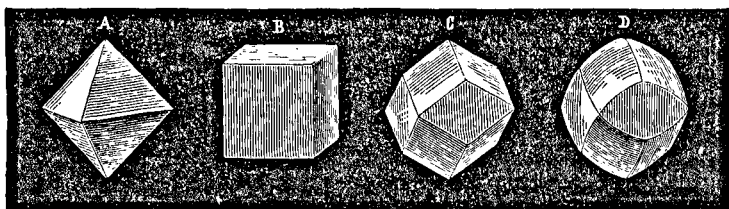


Fig. 76. — Diamants bruts.

Sa densité varie de 3,50 à 3,55. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Le diamant est très-réfringent.

Convenablement taillé, il produit les jeux de lumière qui le font rechercher dans la bijouterie. On multiplie les feux du diamant en disposant les facettes de manière que les rayons lumineux qui pénètrent dans le diamant y subissent la réflexion totale.

111. Taille du diamant. — La taille du diamant paraît avoir été découverte au quatorzième siècle, mais c'est seulement en 1476 que Louis de Berquem, gentilhomme de Bruges, imagina les procédés actuels. Pour tailler un diamant, on commence par le dégrossir, en utilisant le *clivage* qu'il possède, parallèlement aux faces de l'octaèdre. On achève ensuite l'opération en l'usant sur une plate-forme d'acier recouverte de poussière de diamant humectée d'huile et animée d'un mouvement de rotation très-rapide. Cette poussière, appelée *égrisé*, s'obtient en broyant les éclats qui proviennent du dégrossissement des diamants taillés, ou en pulvérisant des diamants noirs très-durs (*diamants de nature*), qui ne peuvent se tailler. La taille diminue souvent de moitié le poids du diamant.

On taille généralement en *roses* les diamants de peu d'épaisseur, et en *brillants* les diamants épais. Dans la *rose* (*fig. 77*), le dessous du diamant est plat ; la partie supérieure forme un dôme à vingt-quatre facettes.

Dans le *brillant* (*fig. 78*), la table, ou face plane supérieure, est entourée de facettes obliques, et la culasse, ou partie inférieure comprenant les deux tiers du diamant, forme une pyramide dont les facettes correspondent à celles de la partie supérieure.

Le plus gros diamant connu est celui du rajah de Bornéo ; il pèse 500 carats ($0^{\text{re}}, 212 \times 300 = 65^{\text{re}}, 600$). Celui du grand Mogol pèse 279 carats, celui de l'empereur de Russie, 195 carats. Le *Régent*, ainsi nommé parce qu'il fut acheté par Philippe d'Orléans, régent de France, pèse 157 carats

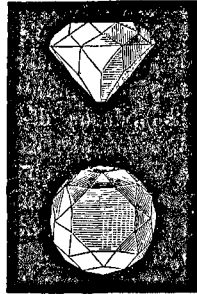
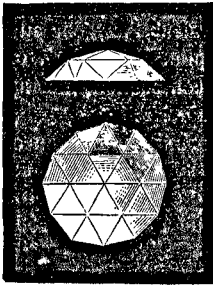


Fig. 77. — Diamant taillé en rose.

Fig. 78. — Diamant taillé en brillant.

c'est un des diamants les plus beaux, grâce à sa limpidité parfaite ; il vaut aujourd'hui plus de cinq millions.

112. Usages. — Indépendamment de son emploi en bijouterie, le diamant sert encore à faire des pivots pour l'horlogerie, des pointes d'outils pour percer ou graver les pierres dures, et pour couper le verre. Pour cet usage on emploie un diamant brut monté avec de l'étain à l'extrémité d'un outil ; il présente en avant une arête courbe qui, glissant sur le verre, pénètre comme un coin dans le trait produit par le frottement et en écarte les bords.

Les diamants noirs très-durs enchâssés à l'extrémité d'outils en acier permettent de travailler sur le tour les blocs de porphyre destinés à former des colonnes ou les grandes vasques de quelques fontaines publiques ; on se sert également de diamants ainsi enchâssés pour creuser des trous de mines dans les roches de granit.

GRAPHITE OU PLOMBAGINE

113. Propriétés. — Le graphite est encore du carbone à peu près pur ; il se présente sous forme de paillettes brillantes d'un gris d'acier, ou en masses feuilletées, qu'on peut rayer avec l'ongle. Il laisse sur le papier une trace noire, parce que les lamelles qui le constituent se désagrègent et adhèrent au papier. Sa densité est 2,2. Il conduit bien la chaleur et l'électricité ; il ne brûle dans l'oxygène qu'à une température élevée.

Chauffé très-longtemps avec un mélange de chlorate de potasse et d'acide azotique, il donne un composé blanc écailleux que M. Brodie appelle acide graphitique. Soumis à la même influence, les charbons

amorphes se dissolvent entièrement sans donner d'acide graphitique. Le diamant, au contraire, reste inaltéré dans les mêmes conditions.

Ces propriétés ont permis à M. Berthelot de distinguer avec certitude diverses variétés de carbone qui se rapprochent par leurs propriétés physiques. Ainsi on ne rencontre de graphite dans le coke des cornues que lorsque celui-ci a brûlé incomplètement dans l'oxygène ou lorsqu'il a été chauffé au rouge blanc à l'aide de la pile. En général, on trouve du graphite dans les charbons provenant de combustions incomplètes ou déposés sous l'influence de l'étincelle électrique.

On trouve le graphite dans les terrains primitifs, en France, en Angleterre, en Espagne et en Sibérie près d'Irkoutsik; c'est de ce dernier gisement que vient la plus grande quantité du graphite actuellement employé en Europe; il contient d'ordinaire de 1 à 2 pour 100 de matières étrangères.

La fonte, saturée de charbon, abandonne, en se solidifiant lentement, une certaine quantité de graphite sous forme de paillettes hexagonales d'un gris noirâtre; la fonte grise doit sa couleur à ces paillettes.

M. H. Sainte-Claire Deville a reproduit le graphite cristallisé en faisant passer un courant de vapeur de chlorure de carbone sur de la fonte contenue dans une nacelle de charbon, maintenue au rouge dans un tube de porcelaine: le fer donne, avec du chlore, du sesquichlorure de fer volatil; le carbone se dissout d'abord dans la fonte, d'où il se sépare en cristaux au fur et à mesure que le fer se volatilise à l'état de chlorure.

114. Usages. — La plombagine sert à la fabrication des crayons et prend alors le nom de *mine de plomb*. Les morceaux de plombagine sont débités, à l'aide d'une scie mécanique, en petites baguettes prismatiques que l'on introduit dans des enveloppes en bois. Les rognures, pulvérisées et mêlées avec de petites quantités d'argile, donnent une pâte qui, moulée, sert à faire des crayons *Conté*.

Mêlée avec de l'argile réfractaire, la plombagine sert à la fabrication de creusets dans lesquels on peut fondre l'acier. — Réduite en poussière fine, et délayée avec un peu d'huile, elle noircit les objets en fer, en tôle ou en fonte, tels que les tuyaux de poêle, les trappes de cheminées, etc. — Pétrie avec des matières grasses, elle donne une pâte utilisée pour diminuer le frottement des essieux de voiture, des tourillons, des engrenages, etc. On l'emploie seule pour adoucir le frottement dans certaines pièces d'horlogerie.

La plombagine est utilisée en galvanoplastie pour *métalliser* les surfaces, c'est-à-dire pour les rendre conductrices de l'électricité, ou encore pour empêcher l'adhérence du moule avec le métal déposé.

CHARBONS DIVERS

Nous rattacherons à l'étude du carbone celle de plusieurs charbons naturels formés de carbone mêlé à des matières étrangères.

115. Anthracite. — L'anthracite, appelé aussi *charbon de pierre*, est compacte et dur; sa densité est 2 environ. Il ne brûle que quand la combustion est assez rapide pour élever beaucoup la température, mais il dégage alors une grande quantité de chaleur: aussi ce charbon est-il un très-bon combustible quand on dispose d'un tirage suffisant.

L'anthracite contient, outre le carbone, un peu de silice, d'alumine et d'oxyde de fer; ces impuretés peuvent s'élever jusqu'à 8 ou 10 pour 100. On le trouve dans les terrains antérieurs au terrain carbonifère, aux États-Unis, en Angleterre, et en France dans le Dauphiné et sur les bords de la Loire.

116. Houille ou charbon de terre. — La houille se présente en masses composées de feuilletés superposés d'un noir brillant; sa densité varie de 1,16 à 1,60: elle se trouve dans des terrains supérieurs au terrain carbonifère et jusque dans l'étage jurassique, bien qu'elle abonde plus spécialement dans le terrain dit *houiller*, en Angleterre; en France, en Belgique, en Allemagne, etc.

Les houilles du pays de Galles sont très-avantageuses par leur faible teneur en cendres; cette teneur n'est que de 5,14 à 7 pour 100. La chaleur de combustion de la houille paraît être toujours supérieure à la chaleur que donnerait la combustion de ses éléments.

Pour les lignites, au contraire, la chaleur de combustion est inférieure

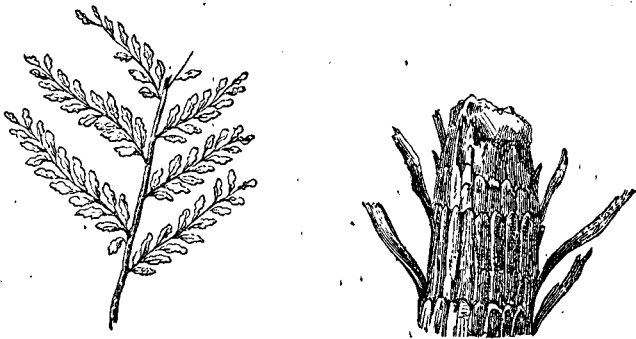


Fig. 79. — Feuilles de fougères et tige de prêles de la houille.

à la somme des chaleurs de combustion des éléments. (MM. Scheurer-Kestner et Ch. Meunier.)

Des empreintes de feuilles (*fig. 79*), de tiges et de fruits, indiquent suffisamment que la houille résulte de l'altération lente des végétaux.

Les végétaux se sont d'abord changés en tourbe par une fermentation tombouse qui a détruit l'organisation végétale; une action secondaire déterminée par la chaleur et la pression, a changé cette tourbe en houille (M. Frémy).

Elle est moins pure que l'anhracite : elle contient seulement de 75 à 88 pour 100 de carbone ; elle renferme du bitume : aussi brûle-t-elle avec une flamme plus ou moins fuligineuse, en répandant une odeur empyreumatique.

Certaines houilles, appelées *houilles grasses* à longue flamme, se ramollissent en brûlant et se boursoufflent beaucoup ; 1 kilog. de houille grasse peut dégager 8600 calories : telles sont les houilles de Saint-Étienne et de Mons, qui sont très-appréciées des forgerons.

Les *houilles sèches* sont généralement à courte flamme ; elles dégagent moins de chaleur : 1 kilog. de houille sèche dégage environ 7300 calories : telles sont les houilles de Blanzy qu'on utilise pour le chauffage des chaudières, la cuisson des briques, etc.

Indépendamment de son usage comme combustible, la houille sert encore à la fabrication du coke et à la préparation du gaz d'éclairage.

Les produits condensables : eau ammoniacale, benzine, huiles et goudrons, qui se dégagent en même temps que le gaz de l'éclairage, sont utilisés de mille manières, ainsi que nous le verrons par la suite.

117. Lignites. — Les lignites se trouvent à la base des terrains tertiaires, comme près de Laon et de Soissons, ou dans l'Isère et les Bouches-du-Rhône. Ils conservent la forme et même la structure intime des végétaux d'où ils proviennent. Ils sont plus impurs que la houille et brûlent avec une flamme longue, mais peu chaude, accompagnée d'une fumée noire d'une odeur désagréable. Leur couleur est généralement noire. — Le *jais naturel*, employé pour ornements de deuil (broches, boutons, colliers, boucles d'oreilles), n'est qu'une variété de lignite noire, luisante, assez dure pour être travaillée au tour et polie. On remplace e plus souvent le jais naturel par du verre noir (jais artificiel).

118. Tourbe. — La tourbe, d'origine plus récente que les lignites, est formée presque exclusivement de végétaux qui croissent dans les marais ; la disparition des tissus organisés paraît due à une *fermentation tourbeuse* (M. Van Tieghem).

La tourbe brûle lentement, et, par suite, ne produit qu'une faible élévation de température ; cela tient à ce qu'elle est spongieuse et renferme beaucoup d'eau hygrométrique. En desséchant et comprimant la tourbe, on en fait un excellent combustible à bas prix. On peut en faire un charbon susceptible de remplacer, pour certains usages, le charbon de bois.

CHARBONS ARTIFICIELS

COKE ET CHARBON DES CORNUES

119. Préparation. — La distillation de la houille dans les cornues A (fig. 80), qui servent à la préparation du gaz de l'éclairage, donne un résidu poreux appelé *coke*, et un dépôt très-dense et très-dur qui incruste les parois et qu'on appelle *charbon des cornues*.

120. Coke. — Le *coke* est gris noirâtre, souvent terne, quelquefois doué d'un éclat métallique. Il est poreux et plus ou moins caverneux, suivant que la distillation a été plus ou moins rapide. Il conserve la

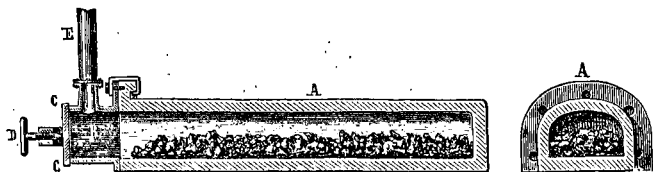


Fig. 80. — Cornue à gaz (coke du gaz).

forme de la houille quand il provient de houilles maigres ; il est au contraire boursoufflé, quand il provient de houilles grasses. On le prépare, non-seulement par la calcination de la houille en vase clos, dans les usines à gaz, mais encore par la combustion incomplète de la houille amassée en meule (fig. 81). Le coke qui provient de la fabrication du

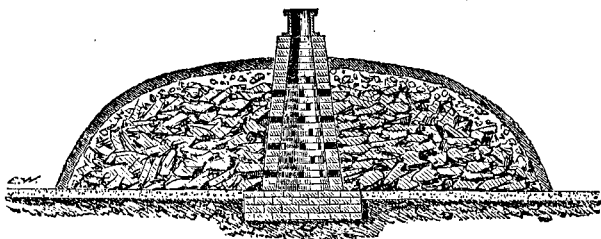


Fig. 81. — Combustion incomplète de la houille en meule (coke des meules).

gaz de l'éclairage est très-léger ; il est bon pour le chauffage domestique, mais la chaleur qu'il fournit est insuffisante pour le chauffage des locomotives ou des usines. Pour ces usages, on lui préfère le coke beaucoup plus dense, obtenu par le procédé des meules ou des fours. 100 kilog. de houille donnent environ 60 kilog. de coke.

121. Charbon des cornues. — Le *charbon des cornues* est le charbon qui incruste les parois intérieures des cornues à gaz ; son épaisseur dépasse souvent 15 centimètres. Il résulte de la décomposition de produits très-carburés, qui, au contact des parois fortement chauffées, donnent du charbon et des corps volatils moins riches en carbone.

Il est extrêmement dur ; sa densité est presque égale à celle du diamant. Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité : aussi l'emploie-t-on en physique pour former l'un des pôles de la pile de Bunsen ; c'est aussi entre deux petits crayons de coke des cornues que l'on fait jaillir la lumière électrique (fig. 82).

On utilise encore le charbon des cornues pour former des tubes, des

creusets, des nacelles infusibles. On peut l'employer avantageusement comme combustible dans les laboratoires, quand on dispose d'une cheminée à bon tirage, parce que, grâce à sa densité, il produit en brûlant



Fig. 82. — Charbons entre lesquels jaillit la lumière électrique.

une très-grande quantité de chaleur dans un très-petit espace, et, par suite, donne une température plus élevée qu'aucun autre combustible.

Il a en outre l'avantage de ne laisser que très-peu de cendres, et par conséquent de ne pas attaquer les creusets, que la houille et le coke détériorent très-prompement par les scories qu'ils laissent.

CHARBON DE BOIS

122. Préparation du charbon de bois. — Le charbon de bois est le résidu de la distillation du bois ou de sa combustion incomplète. Il est noir, fragile et poreux.

Le bois n'a pas une composition constante; cependant celle du bois sec s'éloigne peu de la suivante :

Charbon	55,5
Oxygène et hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau . . .	58,5
Eau hygrométrique	25,0
Cendres	1,0
	<hr/>
	100,0

On prépare le charbon de bois par deux procédés : 1° par distillation dans les cornues; 2° par le procédé des meules.

1° PROCÉDÉ PAR DISTILLATION. — Le bois est chauffé dans des cornues cylindriques; il se dégage des gaz : oxyde de carbone, acide carbonique, carbures d'hydrogène, en même temps que des produits liquides : vinaigre de bois, esprit de bois, goudrons, que l'on utilise (chimie organique). On obtient, dans cette distillation, environ 27 pour 100 de charbon.

Le charbon ainsi préparé sert, comme nous le verrons bientôt, à la fabrication de la poudre; il a l'avantage d'être homogène et très-combustible. Les bois employés pour cette fabrication sont d'ailleurs des bois légers, tels que ceux de bourdaine, de peuplier ou de saule.

2° CARBONISATION EN MEULES. — Le procédé des meules se pratique sur place, au milieu des forêts où le bois a été coupé; il est le plus expéditif et le moins coûteux: aussi est-il le plus usité, bien que tous les produits volatils soient perdus et que le rendement en charbon ne soit que de 17 à 18 pour 100.

La construction d'une meule est fort simple: autour de quatre longues

perches verticales (*fig. 83*) enfoncées dans un terrain sec et formant une sorte de cheminée, on dispose des rondins de bois de 60 centimètres environ de hauteur, en les serrant les uns contre les autres ; on forme

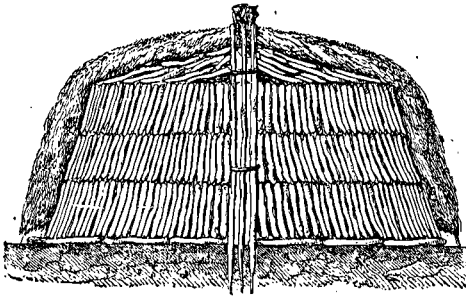


Fig. 83. — Disposition d'une meule.

ainsi un premier lit, sur lequel on en superpose un second, puis un troisième, de manière à constituer une espèce de dôme ou de meule, dans laquelle on a ménagé plusieurs canaux horizontaux qui aboutissent à la cheminée verticale. On recouvre ensuite le tout de

feuilles, de mousse, de gazon, et enfin d'une couche de terre (*fig. 84*) qui ne laisse libre que la cheminée et les ouvertures des canaux inférieurs.

Cela fait, on remplit la cheminée de bois enflammé. La combustion

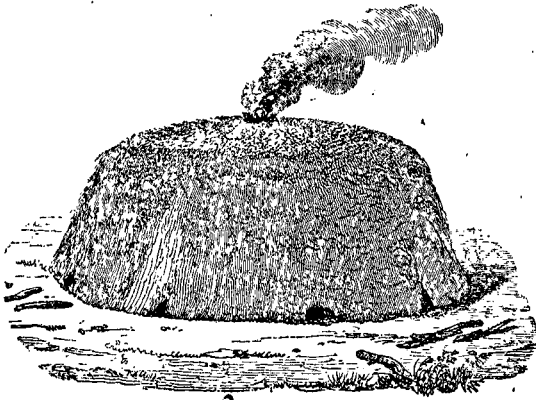


Fig. 84. — Meule en combustion.

se communique de proche en proche ; la fumée est d'abord noire ; elle devient de plus en plus transparente, puis d'un bleu clair. La carbonisation est alors achevée dans le voisinage de la cheminée ; on la bouche et l'on ouvre des événements à 30 centimètres au-dessous. Dès que la fumée y devient transparente, on bouche ces événements à leur tour, pour en ouvrir d'autres plus bas, et ainsi de suite jusqu'au pied de la meule. Quand la carbonisation est complète, on bouche toutes les ouvertures

avec de la terre et on laisse refroidir pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on démolit la meule et on sépare le charbon bien cuit, qui est noir et à cassure brillante, des *fumerons*, qui se distinguent à leur couleur terne et à leur résistance à la rupture.

Le charbon des meules exposé à l'air absorbe peu à peu l'humidité de l'atmosphère, et augmente de 10 pour 100 de son poids.

Les bois que l'on emploie de préférence pour cette carbonisation sont le chêne, le charme, le châtaignier et le coudrier ; on choisit les branches qui ont de trois à cinq ans.

123. Conductibilité. Combustibilité. — Les différents charbons sont très-inégalement conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE CARBONISATION. — Préparé à basse température, à 400°, par exemple, le charbon conduit mal la chaleur et l'électricité, mais il s'enflamme très-facilement : c'est un charbon préparé dans ces conditions (122, 1°) que l'on emploie dans la fabrication de la poudre. — Préparé à haute température (1200° à 1500°), il conduit bien la chaleur et l'électricité, mais il ne s'enflamme qu'au rouge. Cette conductibilité justifie l'emploi de la braise de boulanger pour mettre le conducteur des paratonnerres en communication avec le sol.

On comprend d'ailleurs aisément pourquoi les charbons qui conduisent le mieux la chaleur sont en même temps les moins facilement inflammables, et réciproquement : la chaleur que l'on communique à quelques-uns seulement de leurs points, se répandant sur toute la masse, est insuffisante pour l'échauffer jusqu'à l'incandescence, tandis que cette même chaleur, confinée dans les charbons mauvais conducteurs, aux points directement chauffés, suffit pour les porter au rouge.

Les charbons mauvais conducteurs doivent aussi une partie de leur facile inflammabilité à ce que, préparés à basse température, ils contiennent encore des carbures d'hydrogène très-combustibles.

INFLUENCE DE LA DENSITÉ. — Les charbons les plus légers, ceux dont la texture est le plus lâche, sont, à égalité de température de carbonisation, les plus mauvais conducteurs de la chaleur et les plus facilement inflammables ; c'est ainsi que les charbons provenant de bois légers, tels que le saule et le peuplier, sont plus mauvais conducteurs et s'enflamment plus facilement que ceux qui proviennent du chêne, de l'orme ou du buis.

Les bois les plus facilement inflammables ne sont pas nécessairement ceux qui produisent la température la plus élevée. Les différents charbons de bois, ayant à peu près la même composition, dégagent à égalité de poids la même quantité de chaleur ; mais, la rapidité de la combustion restant la même, la température est d'autant plus élevée que le charbon est plus dense, parce que la chaleur produite est concentrée dans un plus petit espace.

124. Absorption des gaz. — Le charbon de bois possède la curieuse propriété d'absorber les gaz sans les altérer. Pour le démontrer,

on éteint, sous le mercure, un morceau de charbon incandescent, afin que l'air ne puisse pas entrer dans ses pores pendant le refroidissement; puis on l'introduit (fig. 85) dans une éprouvette pleine de gaz ammoniac ou d'acide chlorhydrique: on voit le gaz disparaître dans les pores du charbon et le mercure remplir l'éprouvette.

1 vol. de charbon de bois environ :

90 vol. de gaz ammoniac,	35	vol. de gaz bicarbonate d'hydrogène,
85 — acide chlorhydrique,	9,45	— oxyde de carbone,
65 — acide sulfureux,	9,25	— oxygène,
55 — acide sulfhydrique,	7,05	— azote,
40 — protoxyde d'azote,	5	— des marais,
35 — acide carbonique,	1,75	— hydrogène.

On voit par ce tableau qu'il existe une certaine analogie entre l'absorption par le charbon et la dissolution dans l'eau. En effet, les gaz les

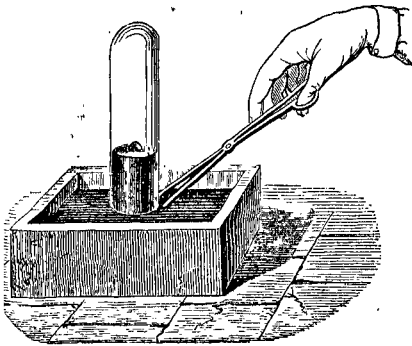


Fig. 85. — Absorption d'un gaz par le charbon.

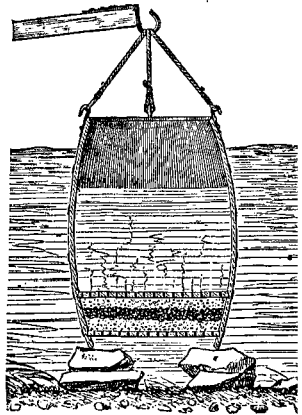


Fig. 86. — Tonneau-filtre.

plus solubles sont aussi les plus absorbables; l'absorption est d'autant plus grande que la température est plus basse et la pression plus forte; enfin, le charbon qui a absorbé un gaz l'abandonne au moins en partie, soit à la température de 100° environ, soit dans le vide. Les dernières portions du gaz sont retenues jusqu'au rouge par le charbon⁴.

125. Applications. — On utilise les propriétés absorbantes du charbon pour désinfecter les eaux qui sortent des amphithéâtres de dissection, pour purifier les eaux vaseuses, et pour conserver pure l'eau de nos fontaines. Une couche de charbon, comprimée entre deux lits de sable, constitue un excellent filtre qui permet d'obtenir dans un ton-

⁴ Le charbon absorbe son poids de chlore: Si on chauffe le charbon ainsi saturé de chlore dans l'une des branches d'un tube recourbé fermé à la lampe, on obtient la liquéfaction du chlore dans l'autre branche (Melsens). On peut de même liquéfier l'acide sulfureux, le gaz ammoniac, l'acide sulfhydrique, le cyanogène, etc.

avec de la terre et on laisse refroidir pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on démolit la meule et on sépare le charbon bien cuit, qui est noir et à cassure brillante, des *fumerons*, qui se distinguent à leur couleur terne et à leur résistance à la rupture.

Le charbon des meules exposé à l'air absorbe peu à peu l'humidité de l'atmosphère, et augmente de 10 pour 100 de son poids.

Les bois que l'on emploie de préférence pour cette carbonisation sont le chêne, le charme, le châtaignier et le coudrier ; on choisit les branches qui ont de trois à cinq ans.

123. Conductibilité. Combustibilité. — Les différents charbons sont très-inégalement conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE CARBONISATION. — Préparé à basse température, à 400°, par exemple, le charbon conduit mal la chaleur et l'électricité, mais il s'enflamme très-facilement : c'est un charbon préparé dans ces conditions (122, 1°) que l'on emploie dans la fabrication de la poudre. — Préparé à haute température (1200° à 1500°), il conduit bien la chaleur et l'électricité, mais il ne s'enflamme qu'au rouge. Cette conductibilité justifie l'emploi de la braise de boulanger pour mettre le conducteur des paratonnerres en communication avec le sol.

On comprend d'ailleurs aisément pourquoi les charbons qui conduisent le mieux la chaleur sont en même temps les moins facilement inflammables, et réciproquement : la chaleur que l'on communique à quelques-uns seulement de leurs points, se répandant sur toute la masse, est insuffisante pour l'échauffer jusqu'à l'incandescence, tandis que cette même chaleur, confinée dans les charbons mauvais conducteurs, aux points directement chauffés, suffit pour les porter au rouge.

Les charbons mauvais conducteurs doivent aussi une partie de leur facile inflammabilité à ce que, préparés à basse température, ils contiennent encore des carbures d'hydrogène très-combustibles.

INFLUENCE DE LA DENSITÉ. — Les charbons les plus légers, ceux dont la texture est le plus lâche, sont, à égalité de température de carbonisation, les plus mauvais conducteurs de la chaleur et les plus facilement inflammables ; c'est ainsi que les charbons provenant de bois légers, tels que le saule et le peuplier, sont plus mauvais conducteurs et s'enflamment plus facilement que ceux qui proviennent du chêne, de l'orme ou du buis.

Les bois les plus facilement inflammables ne sont pas nécessairement ceux qui produisent la température la plus élevée. Les différents charbons de bois, ayant à peu près la même composition, dégagent à égalité de poids la même quantité de chaleur ; mais, la rapidité de la combustion restant la même, la température est d'autant plus élevée que le charbon est plus dense, parce que la chaleur produite est concentrée dans un plus petit espace.

124. Absorption des gaz. — Le charbon de bois possède la curieuse propriété d'absorber les gaz sans les altérer. Pour le démontrer,

on éteint, sous le mercure, un morceau de charbon incandescent, afin que l'air ne puisse pas entrer dans ses pores pendant le refroidissement ; puis on l'introduit (fig. 85) dans une éprouvette pleine de gaz ammoniac ou d'acide chlorhydrique : on voit le gaz disparaître dans les pores du charbon et le mercure remplir l'éprouvette.

1 vol. de charbon de bois environ :

90 vol. de gaz ammoniac,	35 vol. de gaz bicarbonate d'hydrogène,
85 — acide chlorhydrique,	9,45 — oxyde de carbone,
65 — acide sulfureux,	9,25 — oxygène,
55 — acide sulfhydrique,	7,05 — azote,
40 — protoxyde d'azote,	5 — des marais,
35 — acide carbonique,	1,75 — hydrogène.

On voit par ce tableau qu'il existe une certaine analogie entre l'absorption par le charbon et la dissolution dans l'eau. En effet, les gaz les

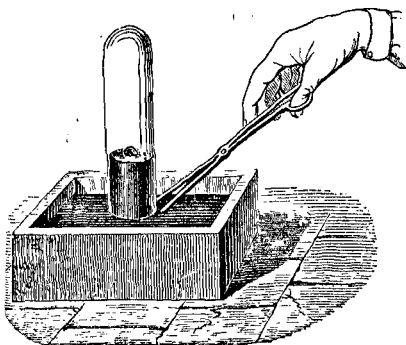


Fig. 85. — Absorption d'un gaz par le charbon.

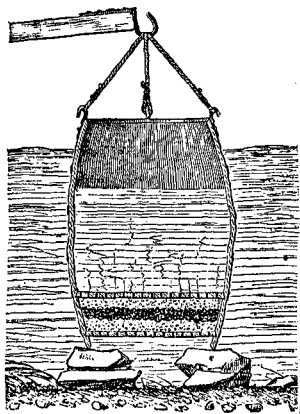


Fig. 86. — Tonneau-filtre.

plus solubles sont aussi les plus absorbables ; l'absorption est d'autant plus grande que la température est plus basse et la pression plus forte ; enfin, le charbon qui a absorbé un gaz l'abandonne au moins en partie, soit à la température de 100° environ, soit dans le vide. Les dernières portions du gaz sont retenues jusqu'au rouge par le charbon ¹.

125. Applications. — On utilise les propriétés absorbantes du charbon pour désinfecter les eaux qui sortent des amphithéâtres de dissection, pour purifier les eaux vaseuses, et pour conserver pure l'eau de nos fontaines. Une couche de charbon, comprimée entre deux lits de sable, constitue un excellent filtre qui permet d'obtenir dans un ton-

¹ Le charbon absorbe son poids de chlore. Si on chauffe le charbon ainsi saturé de chlore dans l'une des branches d'un tube recourbé fermé à la lampe, on obtient la liquéfaction du chlore dans l'autre branche (Melsens). On peut de même liquéfier l'acide sulfureux, le gaz ammoniac, l'acide sulfhydrique, le cyanogène, etc.

neau à double fond (*fig. 86*) de l'eau pure au milieu d'une mare bourbeuse.

On utilise encore cette propriété absorbante pour désinfecter les fosses d'aisances, en y projetant du poussier de charbon provenant de la calcination, soit de la tourbe, soit de la sciure de bois.

NOIR DE FUMÉE

126. Propriétés. — C'est une poussière noire, très-légère et très-fine, composée de carbone, retenant fréquemment un peu de matière huileuse, qu'une forte chaleur fait disparaître.

Le noir de fumée est le produit de la combustion incomplète des résines. Pour le préparer, on fait brûler ces résines dans une marmite en fonte chauffée par un foyer. On allume les vapeurs, qui donnent une flamme fuligineuse et pénètrent dans une grande chambre, dont les parois sont recouvertes de toiles. Le noir de fumée se dépose peu à peu sur ces toiles. Un cône que l'on peut faire descendre à l'aide d'une corde extérieure sert de racloir et fait tomber le noir que l'on recueille.

On a perfectionné cet appareil, en forçant la fumée à traverser succes-

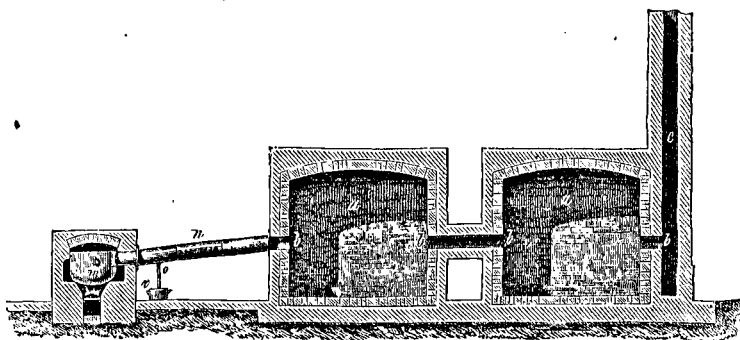


Fig. 87. — Préparation du noir de fumée.

sivement plusieurs chambres *a* (*fig. 87*) ; le noir le plus fin et le plus pur se dépose dans les chambres les plus éloignées.

127. Applications. — Le noir de fumée peut, au sortir des chambres, être employé pour la peinture en bâtiments et pour la préparation de l'encre d'imprimerie. Pour la peinture fine et les encres lithographiques, on calcine d'abord le noir de fumée de manière à détruire toutes les matières huileuses. Le noir de fumée le plus fin, mélangé avec $\frac{2}{3}$ de son poids d'argile, sert à faire le crayon noir des dessinateurs.

NOIR ANIMAL

128. Propriétés. — Le noir animal est le produit de la calcination

des os en vase clos. C'est un corps noir, poreux, conservant la forme des os, mais ne contenant guère que 10 à 12 pour 100 de charbon ; le reste est formé de phosphate et de carbonate de chaux.

La propriété la plus remarquable du noir animal est sa faculté d'absorber très-rapidement les matières colorantes. Agité avec de la teinture de tournesol ou avec du vin, il forme une bouillie qui, jetée sur un filtre (fig. 88), donne un liquide incolore. Dans cette action, le charbon ne détruit nullement la matière colorante, il peut la restituer sans altération à des dissolvants convenables.

129. Applications. — Cette propriété est utilisée dans l'industrie pour décolorer, soit le jus de betterave, soit le sirop brut de la canne à sucre ; ces sirops ne laissent cristalliser le sucre qu'à la condition d'avoir été dépouillés de leur matière colorante. Aujourd'hui, le noir animal est employé dans toutes les raffineries de sucre, en Europe et en Amérique, ainsi que dans la plupart des sucreries coloniales.

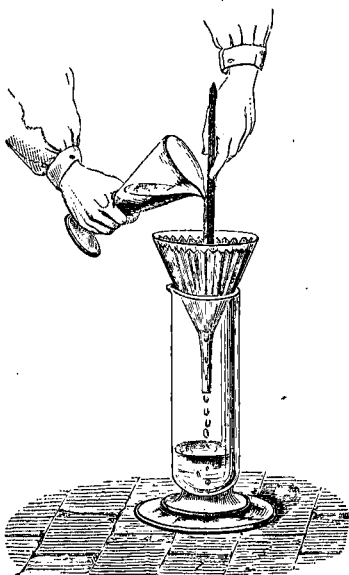


Fig. 88. — Décoloration du vin par le noir animal.

Le noir animal qui a servi quelque temps à la décoloration des sirops de sucre perd ses propriétés décolorantes. On le révivifie en le faisant bouillir avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau ordinaire, et le calcinant ensuite avec des os dans les fours employés pour la préparation du noir neuf. On peut aussi révivifier le noir animal en le soumettant, dans des cylindres de fer chauffés au rouge, à l'action d'un courant de vapeur d'eau. Le noir d'os, réduit en poudre impalpable et broyé à l'eau, est employé dans l'impression des tissus.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE

Le carbone forme, avec l'oxygène, deux composés importants : l'acide carbonique et l'oxyde de carbone.

ACIDE CARBONIQUE

$\text{CO}^2 = 22$ correspond à 2 vol.

$\text{C}^2\text{O}^4 = 44$ correspond à 4 vol.

130. Historique. — Ce gaz a été découvert en 1648 par van Hel-
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

mont ; on l'appela *air crayeux*, parce qu'il se dégage dans la calcination de la craie. Black et Priestley firent connaître ses principales propriétés ; mais sa véritable nature ne fut connue qu'en 1776, lorsque Lavoisier montra qu'il résulte de la combustion du carbone dans l'oxygène. Sa composition exacte en centièmes a été définitivement établie en 1840 par les belles recherches de MM. Dumas et Stas.

131. Préparation. — Comme le gaz acide carbonique existe, à l'état de combinaison avec de la chaux, dans le marbre et la craie, il suffit de mettre l'un de ces corps en contact avec un acide moins volatil que l'acide carbonique pour déterminer le dégagement de ce gaz.

C'est ce qu'on réalise dans les *laboratoires*, en traitant le marbre ou la craie par l'acide chlorhydrique étendu. La réaction se produit dans un appareil (*fig. 89*) semblable à celui qui sert à la préparation de l'hy-

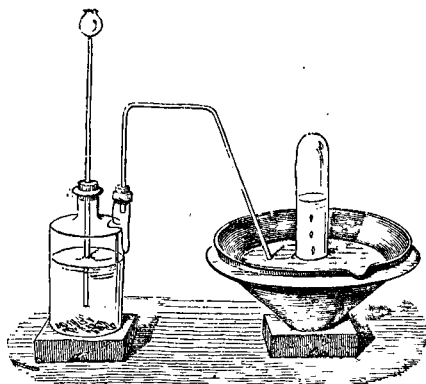


Fig. 89. — Préparation de l'acide carbonique.

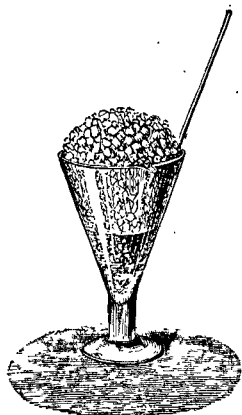
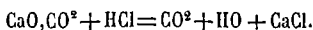


Fig. 90. — Action de l'acide chlorhydrique concentré sur la craie.

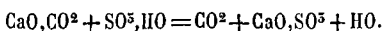
drogène. Le marbre est introduit en petits fragments ; on ajoute ensuite de l'eau, de manière à remplir à peu près la moitié du flacon ; puis on verse peu à peu l'acide par le tube droit à entonnoir. Il se produit une vive effervescence, et le gaz se dégage : on le recueille sur la cuve à eau.

La réaction est due à ce que l'acide chlorhydrique, moins volatil que l'acide carbonique, chasse ce gaz, et forme avec la chaux du chlorure de calcium et de l'eau :



Si on employait l'acide concentré, il se produirait, surtout avec la craie, un *boursoufflement* (*fig. 90*) tel, qu'on ne pourrait régler le dégagement. Dans l'*industrie*, on a besoin d'obtenir économiquement de grandes quantités d'acide carbonique pour la préparation des limonades

gazeuses et de l'eau de Seltz artificielle; on emploie, dans ce cas, la craie et l'acide sulfurique. Grâce à sa fixité, l'acide sulfurique chasse l'acide carbonique, et forme avec la chaux du sulfate de chaux :



Il faut ici un agitateur mécanique pour remuer constamment le mélange, afin que le sulfate de chaux, qui est très-peu soluble, ne puisse pas encroûter les morceaux de craie, et par suite arrêter la réaction.

132. Propriétés physiques.— L'acide carbonique est un gaz incolore, d'une odeur piquante, d'une saveur légèrement aigrelette.

Sa densité est 1,529; par suite, 1 litre de ce gaz pèse $1^{\text{r}}, 293 \times 1,529 = 1^{\text{r}}, 97$. Il est 22 fois plus lourd que l'hydrogène. — Pour mettre en évidence la grande densité de l'acide carbonique, on remplit de ce gaz une cloche sur la cuve à eau; puis, après en avoir bouché l'ouverture à l'aide d'une lame de verre, on la retourne. Si alors on découvre la cloche pour y faire tomber des bulles de savon gonflées d'air, on voit ces bulles rebondir dans le gaz comme du liège à la surface de l'eau.

L'eau dissout son volume d'acide carbonique à la température de 15°. A 0°, 1 litre d'eau en dissout 1^r,797.

LIQUÉFACTION, SOLIDIFICATION. — Le gaz acide carbonique a été liquéfié par Faraday à 6°, sous la pression de 56 atmosphères. Drion et Loir l'ont liquéfié en faisant arriver ce gaz dans un tube en U plongé dans de l'ammoniaque liquéfiée dont on déterminait l'évaporation rapide à l'aide d'une machine pneumatique. On obtient ainsi un liquide incolore dont la densité à 0° est 0,928.

La tension de sa vapeur est de 1 atmosphère à —	79°.
—	— 56 atmosphères à 0°.
—	— 50 — 15°.
—	— 75,5 — 50°.

L'acide carbonique liquide à un coefficient de dilatation supérieur à celui des gaz et croissant très-rapidement avec la température.

Il est 0,00635, de 0° à 10°.
0,02067, de 10° à 30°.

Ce fait remarquable, découvert par Thilorier, a été depuis observé par Drion sur d'autres liquides.

On réalise aujourd'hui la liquéfaction de l'acide carbonique à l'aide d'un appareil (*fig. 91*) dû à Thilorier et perfectionné par Donny.

Cet appareil se compose de deux réservoirs qu'on peut mettre en communication à l'aide d'un tube métallique muni d'un robinet. Pour donner à ces réservoirs une grande résistance, on les compose d'un cylindre de plomb, entouré d'une enveloppe de cuivre rouge maintenue par des cercles de fer forgé; ces cercles sont serrés les uns contre les autres par de longues barres de fer, qui, pressées elles-mêmes de distance en

distance par des anneaux de fer, réunissent les extrémités de l'appareil. L'un des réservoirs, appelé le générateur, est mobile autour d'un axe horizontal *h, h*, passant par son milieu ; il porte à sa partie supérieure une large ouverture qui permet d'y introduire du bicarbonate de soude (1,800 gr.), de l'eau tiède (3 litres), et un cylindre de cuivre *D* rempli d'acide sulfurique ordinaire (1,000 gr.) ; on ferme alors l'ouverture à l'aide d'un fort bouchon métallique à vis. On incline lentement l'appareil, de manière à faire couler un peu d'acide sur le bicarbonate, et, au

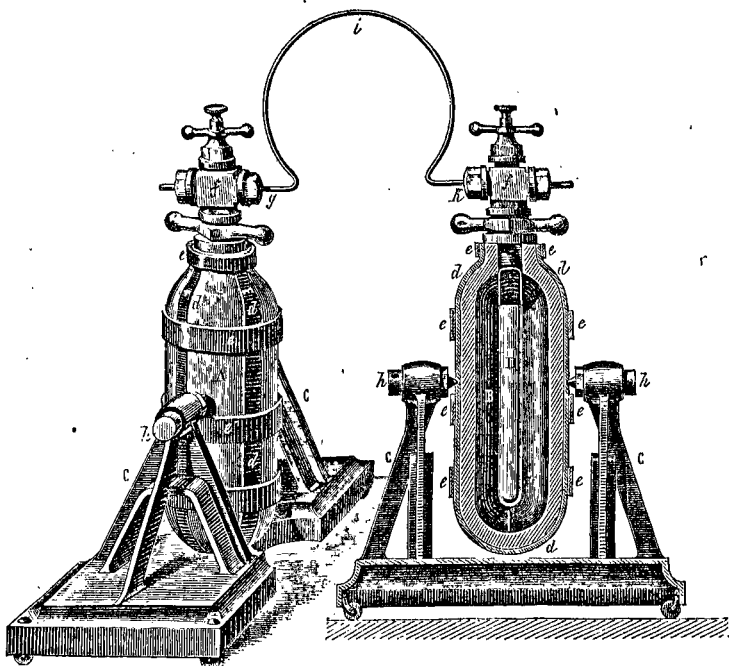


Fig. 91. — Liquéfaction de l'acide carbonique.

bout de quelques instants, on incline davantage, et on recommence ainsi jusqu'à ce que tout l'acide ait été employé.

Le bicarbonate de soude a été peu à peu décomposé, et l'acide carbonique, mis en liberté, s'est liquéfié par suite de la pression qu'il exerce sur lui-même. La température s'est élevée pendant cette opération, de sorte que, si on met le générateur en communication avec le récipient froid, l'acide distille et vient se réunir au fond de ce second appareil.

En recommençant l'opération un certain nombre de fois, on peut obtenir plusieurs litres de liquide.

Si, en ouvrant un robinet, on laisse échapper dans l'air l'acide liquide,

une partie se vaporise, tandis que l'autre se solidifie sous forme de neige, par suite de l'abaissement de température qu'elle a éprouvé en cédant à la première partie du liquide la chaleur qui lui était nécessaire pour passer à l'état de gaz.

On peut recueillir cette neige en plaçant devant l'ouverture une boîte sphérique à parois très minces (*fig. 92*), dont chaque moitié présente, suivant son axe, un tube entouré d'un manche creux, mauvais conducteur. Le gaz et la neige viennent se briser contre une languette *m*, puis tournent dans l'appareil; la plus grande partie de la neige se dépose, et le gaz se dégage par les tubes dirigés suivant l'axe.

On utilise cette neige pour produire de très grands froids. Seule, elle ne produit pas un refroidissement bien intense, parce qu'elle ne mouille pas les corps; mais il suffit d'y ajouter un peu d'éther, qui éta-

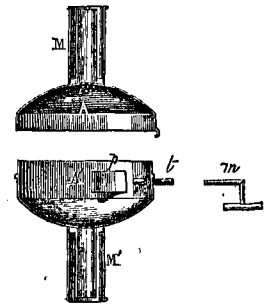


Fig. 92. — Boîte pour la solidification de l'acide carbonique.

blit un contact parfait, pour voir la température s'abaisser à -79° .

Si l'on plonge dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther un tube scellé à la lampe et contenant de l'acide carbonique liquide, on obtient l'acide cristallisé. Placé sous un récipient où l'on fait le vide, le mélange d'acide carbonique solide et d'éther descend à -110° .

133. Propriétés chimiques. — Le gaz acide carbonique est impropre à la combustion; une bougie allumée, plongée dans ce gaz, s'y éteint. Grâce à sa grande densité, on peut faire l'expérience de la manière suivante : une bougie étant placée dans une large éprouvette à pied (*fig. 93*), on prend une éprouvette ordinaire, pleine d'acide carbonique, et, en l'inclinant, on verse le gaz sur la bougie, comme on verserait de l'eau : la flamme s'éteint immédiatement.

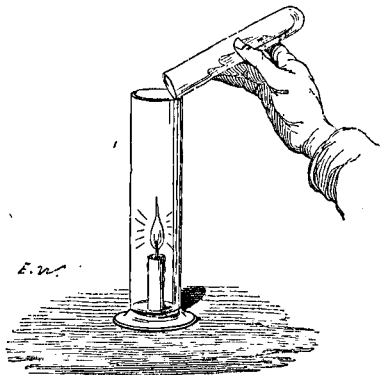


Fig. 93. — Acide carbonique versé sur une bougie.

Ce gaz, qui n'est pas combustible, n'est pas davantage combustible. On le reconnaît à cette double propriété, jointe à celle qu'il possède de troubler l'eau de chaux, en formant du carbonate de chaux insoluble. Le carbonate de chaux, ainsi précipité, se redissout, quand on l'agite, avec de l'eau et un excès d'acide carbonique.

paraître, et on reconnaît que le volume n'a pas sensiblement changé. Il serait rigoureusement le même, si le gaz acide carbonique obéissait à la loi de Mariotte. L'acide carbonique contient donc un volume d'oxygène égal au sien; on achève l'analyse par la

considération des densités :

Si de la densité de l'oxyde	1,529
On retranche la densité de l'oxygène.	1,106
	<hr/>
Il reste	0,415

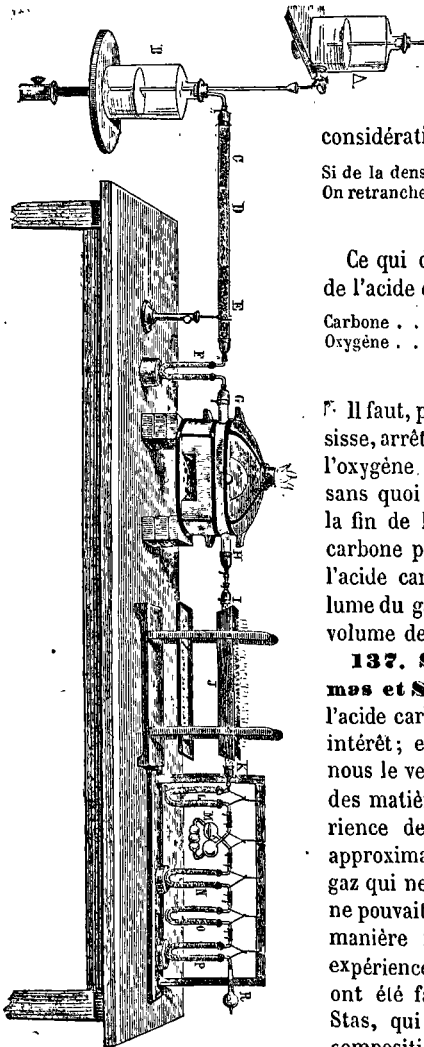
Ce qui donne pour la composition de l'acide carbonique en centièmes :

Carbone	27,6
Oxygène	72,4
	<hr/>
	100,0

Il faut, pour que l'expérience réussisse, arrêter la combustion avant que l'oxygène ait entièrement disparu; sans quoi il pourrait se former, vers la fin de l'expérience, de l'oxyde de carbone par l'action du charbon sur l'acide carbonique (135), et le volume du gaz deviendrait supérieur au volume de l'oxygène employé.

137. Synthèse de MM. Dumas et Stas. — La composition de l'acide carbonique présente un grand intérêt; elle sert de base, ainsi que nous le verrons plus tard, à l'analyse des matières organiques. Or, l'expérience de Lavoisier, où l'on mesure approximativement le volume d'un gaz qui ne suit pas la loi de Mariotte, ne pouvait résoudre la question d'une manière rigoureuse; de nouvelles expériences étaient nécessaires: elles ont été faites par M. M. Dumas et Stas, qui ont fixé définitivement la composition, en poids, du gaz acide

Fig. 95. — Synthèse de l'acide carbonique. (Dumas et Stas.)



carbonique.

Leur méthode consiste à faire passer un courant d'oxygène sortant d'un flacon B (fig. 95), et desséché par un tube à ponce sulfurique C,

sur du diamant ou du graphite pur ; ce carbone est placé dans un tube de porcelaine G, H, chauffé au rouge dans un fourneau à réverbère. L'acide carbonique produit est absorbé par des tubes à potasse N, O, P, tarés d'avance ; leur augmentation de poids donne la quantité d'acide carbonique formé. Le carbone contenu dans la nacelle a été pesé avant et après. On connaît donc le poids du carbone, qui donne un poids déterminé d'acide carbonique ; on trouve ainsi :

Carbone	27,27	}	ce qui revient à	}	6
Oxygène	72,73				16
	100,00				22

L'acide carbonique contient donc 6^{es} de carbone pour 16^{es} d'oxygène.

Comme, dans la combustion du carbone, il peut se former une petite quantité d'oxyde de carbone qui ne serait pas absorbable par la potasse, on a disposé à la suite du tube G, H, qui contient le charbon, un tube I, K, renfermant de l'oxyde de cuivre, pour transformer l'oxyde de carbone en acide carbonique. On doit enfin mettre, avant les tubes à potasse N, un tube L, contenant de la ponce imbibée d'acide sulfurique. Cet acide retient l'eau qui se forme, dans le cas où le charbon employé renferme (ce qui arrive quelquefois) un peu d'hydrogène à l'état de carbure.

138. Origine de l'acide carbonique de l'atmosphère. — Un grand nombre de volcans déversent sans cesse de l'acide carbonique dans l'air ; certaines eaux minérales, très-chargées d'acides carboniques, en abandonnent constamment ; telles sont celles de Seltz, de Pougues, etc. Enfin, ce gaz se dégage, dans certaines contrées, des fissures du sol, comme dans la grotte du *Chien*, près de Pouzzoles. Cette grotte doit son nom à ce que l'acide carbonique, sortant du sol, s'y accumule et forme une couche d'environ 50 centimètres de hauteur, dans laquelle un chien ou tout autre animal de petite taille présente bientôt tous les symptômes de l'asphyxie, tandis qu'un homme peut y séjourner quelque temps sans être sensiblement incommodé.

A l'acide carbonique qui se dégage du sol vient se joindre celui qui résulte de toutes les combustions constituant nos moyens de chauffage et d'éclairage, de toutes les décompositions de matières organiques, et de la plupart des fermentations.

La respiration des animaux est encore une source très-active de gaz acide carbonique ; on le constate en faisant passer les gaz qui sortent des poumons dans un tube de verre *a* (*fig. 96*) plongeant dans de l'eau de chaux ; on voit la dissolution se troubler rapidement. La quantité d'acide carbonique produite dans la respiration d'un homme est d'environ 44 gr. par heure, ce qui donne à peu près 22 litres ; c'est-à-dire que l'homme dégage plus de 500 litres d'acide carbonique par jour. M. Boussingault, en calculant approximativement la quantité d'acide carbonique qui se

produit à Paris, tant par la respiration des hommes et des animaux que par les combustions servant au chauffage ou à l'éclairage, est arrivé à l'énorme chiffre de 3 millions de mètres cubes par 24 heures.

139. Purification de l'air.

— Malgré les nombreuses causes qui tendent à augmenter la quantité d'acide carbonique de l'atmosphère, nous avons cependant vu, à propos de l'air, que la proportion y reste sensiblement constante et à peu près de 4 à 6 dix-millièmes en poids. C'est que, sous l'influence de la lumière solaire, les plantes en se nourrissant agissent à l'inverse des animaux : leurs parties vertes décomposent l'acide carbonique, s'emparent du carbone et mettent l'oxygène en liberté. On le constate en exposant à la lumière solaire directe une plante bien garnie de feuilles vertes sous une cloche contenant de l'air forte-

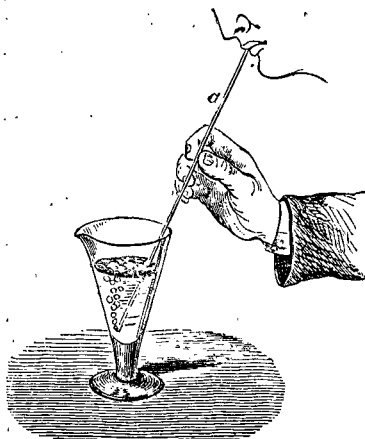


Fig. 96. — Eau de chaux traversée par l'air chargé d'acide carbonique, sortant des poumons.

ment chargé d'acide carbonique; l'acide disparaît peu à peu et est remplacé par de l'oxygène : aussi le gaz de la cloche, dans lequel une bougie ne pouvait pas brûler, redevient très-propre à la combustion.

Par leur respiration, les plantes exhalent de l'acide carbonique; mais ce dégagement est lent, tandis que le dégagement d'oxygène résultant de la décomposition de l'acide carbonique qui sert à leur nutrition est rapide. Ainsi, grâce aux végétaux, l'atmosphère garde une composition constante, qui maintient les conditions nécessaires au développement des êtres animés à la surface de la terre.

Une partie de l'acide carbonique répandu dans l'air en est enlevée par l'eau de pluie. L'eau ainsi chargée d'acide carbonique dissout, dans le sol, de la silice ainsi que du phosphate et du carbonate de chaux, et devient propre à entretenir la vie des végétaux et des animaux.

140. Applications. — L'acide carbonique, dissous dans un liquide, lui communique une saveur piquante et agréable; c'est lui qui fait mousser le cidre, la bière et le vin de Champagne : il est constamment employé pour la fabrication des eaux de Seltz artificielles, des limonades gazeuses, et pour rendre le vin mousseux. L'acide carbonique destiné à ces usages est obtenu dans l'industrie à l'aide de la craie et de l'acide sulfurique.

EAU DE SELTZ. — Pour préparer de petites quantités d'eau de Seltz, au
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

fur et à mesure de la consommation, on emploie différents appareils dont le plus connu est l'appareil Briet.

Il se compose de deux vases en verre *a*, *b* (fig. 97); dans la capacité inférieure *a* on place un mélange d'acide tartrique et de bicarbonate de soude sec (18 gr. d'acide tartrique et 21 gr. de bicarbonate de soude pour saturer un litre d'eau). On ferme ce vase avec un cylindre creux *h* en étain, traversé par un tube *fg* de même métal, terminé inférieure-

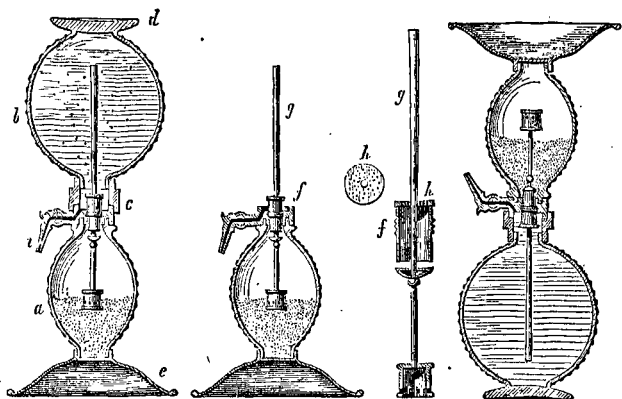


Fig. 97. — Appareil Briet pour la fabrication de l'eau de Seltz.

ment par une espèce de pomme d'arrosoir. On renverse ensuite le vase *a*, ainsi fermé, et on le visse sur le vase *b*, rempli d'eau; enfin, on retourne l'appareil de façon à le faire reposer sur sa base *e*. Aussitôt la partie supérieure du liquide de *b* descend par le tube dans le vase *a*, et détermine la réaction de l'acide tartrique sur le bicarbonate de soude. Il se produit une vive effervescence: le gaz acide carbonique traverse de très petits trous percés dans le disque *h*, qui termine le cylindre creux *f*, et vient se dissoudre dans l'eau du vase *b*; on facilite la dissolution en agitant l'appareil. Si l'eau de la carafe *b* contenait des sirops, on aurait ainsi une limonade gazeuse. Pour faire écouler l'eau de Seltz ou la limonade, il suffit de tourner le robinet à vis du tube latéral *i*.

Dans l'industrie, l'acide carbonique utilisé pour la préparation de la cêruse résulte de la combustion du coke.

L'acide carbonique qui se dégage de certaines eaux naturelles est employé en médecine; administré en bains, il produit une surexcitation avantageuse dans quelques maladies.

Il est susceptible de produire l'anesthésie: ainsi, le chien qu'on fait pénétrer dans la grotte de Pouzzoles tombe sans mouvement, après s'être débattu quelque temps; mais il suffit, si l'action n'a pas été trop prolongée, de le ramener à l'air, pour que les effets de l'asphyxie disparaissent.

Dans la nature, l'eau chargée d'acide carbonique dissout du carbonate de chaux qui sert, sur les continents, à la nutrition des végétaux, ou qui, transporté dans l'Océan, fournit aux mollusques et aux animaux inférieurs les matériaux nécessaires à la sécrétion de leur enveloppe solide.

OXYDE DE CARBONE

$\text{CO} = 14$ correspond à 2 vol. $\text{C}^2\text{O}^2 = 28$ correspond à 4 vol.

141. Historique. Préparation. — L'oxyde de carbone a été découvert par Priestley; ses propriétés principales et sa composition ont été déterminées par Cruikshank en 1802. La préparation de l'oxyde de carbone est fondée sur la facile décomposition de l'acide oxalique, acide bibasique que l'on rencontre dans l'oseille. Cet acide anhydre peut être regardé comme formé d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, $\text{C}^4\text{O}^6 = \text{C}^2\text{O}^2 + \text{C}^2\text{O}^4$. Pour obtenir l'oxyde de carbone, on chauffe, dans un ballon de verre (fig. 98), un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide

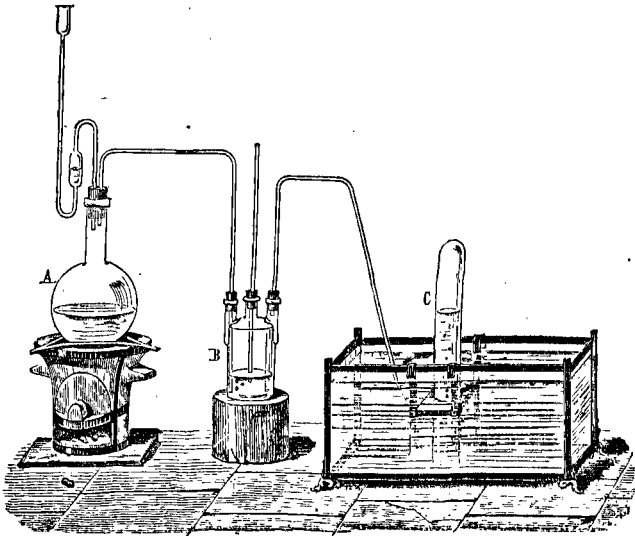
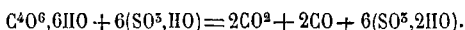


Fig. 98. — Préparation de l'oxyde de carbone.

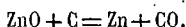
oxalique cristallisé $\text{C}^4\text{O}^6, 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$, qui, outre deux équivalents d'eau basique, contient quatre équivalents d'eau de cristallisation (50 gr. d'acide oxalique, par exemple, avec 200 gr. d'acide sulfurique). L'acide sulfurique, très avide d'eau, s'empare de celle de l'acide oxalique, et, comme ce composé ne peut exister anhydre à cette température, il se double en volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Le gaz, au sortir du ballon, passe dans un flacon laveur contenant de

la potasse, qui retient presque tout l'acide carbonique; l'oxyde de carbone se rend des éprouvettes sur la cuve à eau. Si on veut le débarrasser de la petite quantité d'acide carbonique qu'il a entraîné, il faut l'agiter quelques instants avec une dissolution de potasse. La réaction s'exprime par la formule suivante :



On peut encore préparer l'oxyde de carbone en calcinant un mélange de charbon et d'oxyde de zinc :



Ce gaz prend naissance chaque fois que l'on réduit par le charbon un oxyde difficilement réductible. Nous avons vu (106) qu'il se forme de l'acide carbonique, quand l'oxyde est facile à réduire, comme l'oxyde de cuivre.

Le gaz oxyde de carbone se produit encore, ainsi que nous l'avons constaté, chaque fois que du charbon brûle en présence d'une quantité insuffisante d'oxygène, ou quand l'acide carbonique passe sur des charbons chauffés au rouge (135).

142. Propriétés physiques. — L'oxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et insipide. Sa densité est 0,967; 1 litre de gaz pèse donc $1^{\text{er}}, 293 \times 0,967 = 1^{\text{er}}, 250$.

Comprimé sous la pression de 300 atmosphères à -29° le gaz se condense, au moment où on supprime brusquement la pression, en un brouillard résultant de sa liquéfaction. (M. Cailletet.)

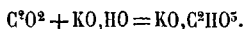
Il est très peu soluble dans l'eau. 1 litre d'eau dissout 35 c. c. de ce gaz à 0° , et seulement 25 c. c. à la température de 15° . Il se dissout dans la solution de protochlorure de cuivre ammoniacal.

143. Propriétés chimiques. — L'oxyde de carbone est un corps neutre : il n'a aucune action sur la teinture de tournesol; il ne trouble pas l'eau de chaux. Par ces premières propriétés, l'oxyde de carbone ressemble à l'azote, mais il s'en distingue en ce qu'il est combustible.

Ce gaz se dissocie à très haute température en donnant du charbon et de l'acide carbonique $\text{C}^2\text{O}^2 = \text{CO}^2 + \text{C}$. C'est ce qu'a démontré M. H. Sainte-Claire Deville en faisant passer l'oxyde de carbone dans son appareil chaud et froid (§ 270) : il se dépose du charbon sur la partie inférieure du tube froid, et il se dégage un peu d'acide carbonique avec l'oxyde de carbone non décomposé.

L'oxyde de carbone est absorbé par une dissolution de sous-chlorure de cuivre dans l'ammoniaque. Il se combine à volume égal avec le chlore pour former le gaz oxychlorure de carbone (435).

Maintenu longtemps en contact avec une dissolution concentrée de potasse à 100° dans un ballon scellé, il se combine peu à peu avec les éléments de l'eau et donne de l'acide formique :



Sa propriété chimique caractéristique est son action sur l'oxygène aux températures élevées : au contact d'une bougie allumée, il brûle avec une flamme bleue très chaude en donnant de l'acide carbonique, qui trouble l'eau de chaux. La couleur bleue de cette flamme, et le trouble produit dans l'eau de chaux par le gaz qui résulte de cette combustion, suffisent pour caractériser l'oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone, dégageant une grande quantité de chaleur⁴ en se combinant avec l'oxygène, réduit la plupart des oxydes au rouge, et les ramène à l'état métallique, en passant lui-même à l'état d'acide carbonique. Cette propriété réductrice est constamment utilisée dans la métallurgie; c'est par l'action de l'oxyde de carbone que le minéral de fer (oxyde de fer) est réduit dans les *hauts fourneaux*.

144. Action physiologique. — ASPHYXIE PAR LA VAPEUR DE CHARBON.

Le gaz oxyde de carbone est un gaz éminemment délétère : un centième d'oxyde de carbone dans l'air suffit pour tuer un oiseau. Ce gaz est d'autant plus redoutable qu'il ne trahit sa présence par aucune odeur. En général, on reconnaît la présence de l'oxyde de carbone par les maux de tête et les vertiges qu'il occasionne presque instantanément : le meilleur remède est alors une ventilation rapide, déterminée par l'ouverture des portes et des fenêtres.

L'action délétère de l'oxyde de carbone ne peut nullement être comparée à l'effet de l'acide carbonique; ce dernier n'agit qu'en surchargeant le sang, et en diminuant l'action de l'oxygène. Un chien périt plus rapidement dans une atmosphère contenant 3 pour 100 d'oxyde de carbone que dans une enceinte renfermant 50 pour 100 d'acide carbonique.

On a longtemps attribué à l'acide carbonique les propriétés toxiques des gaz qui se dégagent du charbon brûlant dans l'air confiné (*vapeur de charbon*); mais M. F. Leblanc a démontré que l'oxyde de carbone est, dans ce cas, le principal agent de l'asphyxie. En effet, dans une chambre où l'on allume de la braise, un chien périt asphyxié bien avant qu'une bougie cesse de brûler : or, on sait qu'une bougie s'éteint dans une atmosphère qui ne contient qu'une proportion d'acide carbonique insuffisante pour asphyxier (134).

Lorsque le sang arrive aux poumons dans les conditions ordinaires, il contient de l'acide carbonique combiné à l'un des principes essentiels des globules du sang, l'*hémoglobine*; cet acide carbonique y est déplacé et remplacé par de l'oxygène, qui forme, avec l'hémoglobine, un composé rouge peu stable. C'est cette combinaison qui, pénétrant dans tout l'organisme, y joue le rôle de corps comburant. Mais, quand les poumons contiennent de l'oxyde de carbone, ce gaz, se combinant avec l'hémo-

⁴ 6 gr. de carbone amorphe dégagent en donnant 14 gr. d'oxyde de carbone 14,000 calories; 14 gr. d'oxyde de carbone dégagent en donnant de l'acide carbonique 54,100 calories.

globine, forme un composé très stable qui n'est pas altéré par l'oxygène ; ce dernier gaz ne peut donc plus pénétrer dans le sang, toute combustion s'arrête, les globules du sang sont pour ainsi dire asphyxiés.

Ces propriétés toxiques de l'oxyde de carbone expliquent le danger auquel on s'expose quand on emploie des foyers, poêles, fourneaux, etc., dont le tirage est insuffisant, ou quand, sous prétexte de conserver mieux la chaleur, on ferme la clef d'un poêle contenant encore de la braise allumée. On doit également prendre de grandes précautions quand on veut éteindre du charbon avec de l'eau, car il se produit de l'oxyde de carbone (106) en même temps que de l'hydrogène.

145. Composition.— Pour déterminer la composition de l'oxyde de carbone, on introduit dans l'eudiomètre à mercure (fig. 99) 2 vol. d'oxyde de carbone et 2 vol. d'oxygène ; après le passage de l'étincelle, le gaz se trouve réduit à 3 vol. Si on introduit alors une dissolution de potasse dans l'éprouvette, elle absorbe 2 vol. d'acide carbonique, et laisse 1 vol. d'un gaz que l'on reconnaît être de l'oxygène. Nous en devons conclure que 2 vol. d'oxyde de carbone exigent 1 vol. d'oxygène pour se transformer en acide carbonique. Or, comme l'acide carbonique contient son volume d'oxygène, il en résulte que l'oxyde de carbone contient seulement $\frac{1}{2}$ vol. d'oxygène. La considération des densités permet d'achever l'analyse en déterminant la quantité de carboné.

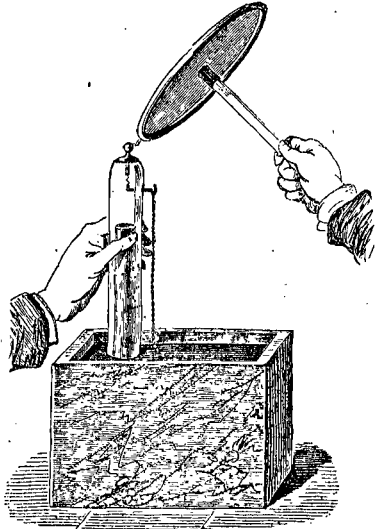


Fig. 99. — Analyse de l'oxyde de carbone.

Si de la densité de l'oxyde de carbone.	0,9674
On retranche la demi-densité de l'oxygène	<u>0,5529</u>
Il reste.	0,4142

Si nous admettons que ce nombre 0,4142 représente la demi-densité de vapeur du carbone, la composition de l'acide carbonique et celle de l'oxyde de carbone rentreront dans les lois de Gay-Lussac (15), et nous pourrions dire que 2 vol. d'oxyde de carbone sont formés de 1 vol. de vapeur de carbone et de 1 vol. d'oxygène sans condensation, tandis que l'acide carbonique contient 2 vol. d'oxygène et 1 vol. de vapeur de carbone condensés en 2 vol.

146. Applications. — Le gaz oxyde de carbone est surtout utilisé en métallurgie : le charbon mêlé aux minerais se transforme d'abord en acide carbonique au contact de l'oxygène en excès ; cet acide carbonique, rencontrant du charbon chauffé au rouge, donne de l'oxyde de carbone, qui réagit sur l'oxyde métallique, le réduit, et se transforme de nouveau en acide carbonique.

L'oxyde de carbone qui se dégage à la partie supérieure des hauts fourneaux est utilisé depuis quelque temps. La chaleur qu'il produit en brûlant est employée pour chauffer l'air que l'on doit insuffler à la partie inférieure du haut fourneau. Cette application est évidemment appelée à rendre service, en permettant d'utiliser une chaleur jusque-là perdue et qui cependant est considérable, car 14 gr. d'oxyde de carbone en se combinant avec 8 gr. d'oxygène dégagent 34,100 calories, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0° à 100° un poids de 341 gr. d'eau. L'oxyde de carbone dégage donc, à égalité de volume, à peu près autant de chaleur que l'hydrogène.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU CARBONE

147. État naturel. Production. — La nature nous fournit un très grand nombre de carbures d'hydrogène tout formés. Les uns, comme les pétroles (*huiles de pierre*), sortent du sein de la terre ; d'autres existent dans les végétaux, comme le caoutchouc et les essences végétales (essence de *térébenthine*, de *citron*, de *rose*, etc.).

Beaucoup de carbures d'hydrogène comme l'acétylène, l'éthylène, la benzine, etc., prennent naissance dans la décomposition des matières organiques. L'acétylène, C_2H_2 , a pu être formé par l'union directe du carbone et de l'hydrogène dans l'arc voltaïque. M. Berthelot a réussi à le produire, en faisant passer un courant d'hydrogène dans un ballon, où aboutissent deux crayons en charbon des cornues bien purifié, et entre lesquels jaillit l'arc voltaïque d'une pile d'environ 40 éléments.

Il a reconnu depuis la formation de ce composé dans les combustions incomplètes des carbures d'hydrogène, dans le gaz de l'éclairage, etc.

148. Propriétés générales. — Tous les carbures d'hydrogène sont décomposables, à une température suffisamment élevée, en carbone qui se dépose, et en hydrogène qui se dégage.

Tous brûlent avec une flamme éclairante, en donnant de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau. Quand ils sont très riches en carbone, il se peut que l'oxygène de l'air n'arrive pas en quantité suffisante pour déterminer une combustion complète ; alors l'hydrogène brûle le premier, une partie du carbone reste libre dans la flamme et lui donne l'aspect fuligineux.

Bien que les carbures d'hydrogène ne diffèrent les uns des autres, au point de vue de leur composition, que par les proportions relatives de

leurs éléments, et souvent même seulement par leur arrangement moléculaire, ils présentent, au point de vue de leurs propriétés physiques ou chimiques, des différences excessivement remarquables : aussi ont-ils reçu des applications très variées. Certains carbures servent en effet à l'éclairage, tandis que les autres entrent dans la composition des vernis, ou dans la préparation de plusieurs matières colorantes ; il en est enfin plusieurs que l'on utilise soit pour la parfumerie, soit pour la médecine.

Les principaux carbures d'hydrogène seront étudiés en chimie organique ; nous ne nous occuperons ici que de deux carbures gazeux : le protocarbure d'hydrogène ou gaz des marais C^2H^4 , et le bicarbure d'hydrogène ou éthylène C^4H^6 .

PROTOCARBURE D'HYDROGÈNE (C^2H^4)

Équiv. en poids = 16.

Équiv. en vol. = 4 vol.

149. Production naturelle. Préparation. — Le protocarbure d'hydrogène prend naissance dans la décomposition spontanée des matières organiques, au fond de la vase des marais et de toutes les eaux stagnantes. Il s'en dégage des fissures du sol dans plusieurs contrées ; il s'en trouve aussi entre les feuillettes de la houille et dans les blocs de sel gemme.

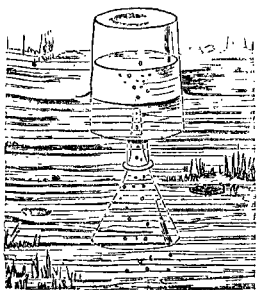
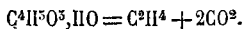


Fig. 100. — Extraction du gaz des marais.

EXTRACTION DU GAZ DES MARAIS. — Ce n'est que depuis un petit nombre d'années qu'on sait préparer artificiellement le protocarbure d'hydrogène ; jusque-là, on l'extrayait de la vase des marais, en la remuant avec un long bâton (fig. 100). Les bulles pénétraient dans un flacon rempli d'eau, renversé, et muni d'un large entonnoir. Le gaz ainsi recueilli n'était pas pur, il contenait un peu d'hydrogène libre, de l'azote, de l'oxygène et de l'acide carbonique. On

pouvait bien le débarrasser de l'acide carbonique par la potasse, et de l'oxygène par le phosphore, mais il était impossible d'enlever les deux autres gaz.

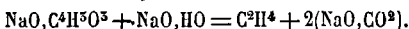
PRÉPARATION PAR L'ACÉTATE DE SOUDE. — M. Persoz a le premier observé que le vinaigre, ou acide acétique, peut, en présence d'un grand excès de potasse, se décomposer en protocarbure d'hydrogène et acide carbonique comme l'indique la formule suivante :



On détermine facilement cette décomposition en faisant agir un excès d'alcali sur un acétate alcalin. L'opération se fait, comme l'a indiqué M. Dumas, en chauffant, dans une petite cornue de verre (fig. 101)

30 gr. d'acétate de soude fondu avec 120 gr. de chaux sodée (obtenue en calcinant de la chaux vive avec moitié de son poids de soude caustique).

La réaction est due à ce que les acétates alcalins sont facilement décomposables par la chaleur, tandis que les carbonates correspondants résistent à une température très élevée :



La chaux n'intervient que pour maintenir le mélange intime et faciliter par suite l'action de l'alcali sur l'acétate. Sans elle, la soude fon-

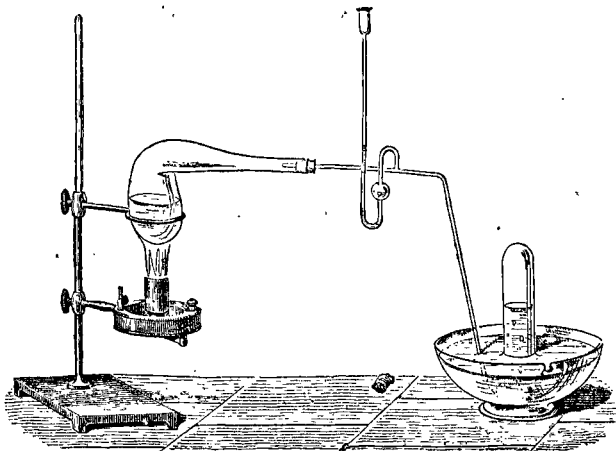


Fig. 101. — Préparation du protocarbure d'hydrogène.

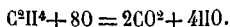
drait, se séparerait de l'acétate, coulerait au fond de la cornue et attaquerait le verre. On a longtemps employé, au lieu de chaux sodée, la baryte, qui joue le même rôle que la soude, sans être fusible dans ces conditions ; mais le prix en est trop élevé.

150. Propriétés physiques. — Le gaz des marais est incolore, inodore et insipide. Sa densité est 0,559 ; par suite, 1 litre de ce gaz pèse $1^{\text{r}}, 293 \times 0,559 = 0^{\text{r}}, 723$.

Ce gaz est très peu soluble dans l'eau ; il a été liquéfié par M. Cailletet.

151. Propriétés chimiques. — Le gaz protocarbure d'hydrogène est décomposable par la chaleur et par l'électricité ; il se forme de l'acétylène et de l'hydrogène. $2\text{C}^2\text{H}^4 = \text{C}^4\text{H}^2 + 6\text{H}$.

ACTION DE L'OXYGÈNE. — Formé de deux corps éminemment combustibles, le gaz des marais brûle au contact de l'oxygène ou de l'air, et d'un corps allumé, avec une flamme d'un blanc jaunâtre peu éclairante, en donnant de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique :

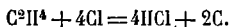


Le volume de l'oxygène nécessaire à cette réaction est double du volume du protocarbure : un mélange de 4 vol. de protocarbure d'hydrogène et de 8 vol. d'oxygène détone à l'approche d'une flamme avec une violence telle, que le flacon est souvent brisé. Aussi ne doit-on faire l'expérience qu'avec des flacons d'environ 100 c. c., et prendre la précaution de les entourer d'un linge mouillé.

Un mélange de protocarbure avec 7 à 8 fois son volume d'air détone avec une force encore très grande ; mais, quand le volume d'air est plus petit, la quantité d'oxygène est insuffisante et la détonation est faible ; si, au contraire, le volume de l'air augmente, la combustion du gaz peut être plus complète, mais, comme le mélange est alors dilué dans une plus grande quantité d'azote, la température s'élève peu, la détonation s'affaiblit ; elle devient même impossible quand il y a 12 vol. d'air pour un volume de protocarbure d'hydrogène.

Si le volume d'oxygène ou d'air est insuffisant, l'hydrogène brûle d'abord ; il se forme en même temps un peu d'acétylène C^2H^2 (M. Berthelot) et il y a dépôt de charbon.

ACTION DU CHLORE. — Dégageant beaucoup de chaleur en se combinant à l'hydrogène, le chlore décompose le protocarbure d'hydrogène en présence d'une bougie enflammée. La réaction s'effectue entre un volume de protocarbure et deux volumes de chlore. Il se produit de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon :



Sous l'influence des rayons solaires, le chlore réagit sur le protocarbure d'hydrogène, et se substitue à l'hydrogène, équiv. à équiv. (316.)

152. Composition. — Pour déterminer la composition du protocarbure d'hydrogène, on introduit dans l'eudiomètre à mercure (fig. 99) 4 vol. de ce gaz avec 12 vol. d'oxygène¹. Après le passage de l'étincelle, on voit de l'eau ruisseler sur les parois, et il reste 8 vol. de gaz. Un fragment de potasse, introduit dans ce résidu gazeux, le réduit à 4 vol. : il contenait donc 4 vol. d'acide carbonique ; le reste est de l'oxygène, absorbable par le phosphore.

Pour déduire de cette expérience la composition du protocarbure d'hydrogène, on remarque que, sur les 8 vol. d'oxygène disparus, il y en a 4 qui ont été employés avec 2 vol. de vapeur de carbone² à former les 4 vol. d'acide carbonique obtenus, et que, par suite, les 4 autres vol. ont servi à former de l'eau avec un volume double, c'est-à-dire 8 d'hydrogène. D'où la conclusion que 4 vol. de protocarbure d'hydrogène contiennent 2 vol. de vapeur de carbone et 8 vol. d'hydrogène condensés en 4 vol.

On vérifie ces résultats par la considération des densités :

¹ Il y a ainsi un excès d'oxygène destiné à diminuer la violence de l'explosion et à prévenir par suite la rupture de l'eudiomètre.

² D'après l'hypothèse faite au § 145 sur la densité de vapeur de carbone.

Si à la demi-densité admise pour la vapeur de carbone.	0,4142
On ajoute deux fois la densité de l'hydrogène	0,1384
	<hr/>
On obtient à très-peu près la densité du protocarbure.	0,5526

153. État naturel. — On connaît un très grand nombre de sources naturelles de protocarbure d'hydrogène; il en sort des fissures du sol, dans le département de l'Isère, en France; dans les environs de Bologne et de Florence, en Italie; il s'en dégage d'une manière continue dans l'Asie Mineure, sur les bords de la mer Caspienne, en Perse, en Chine, à Java et en Amérique. Dans plusieurs de ces contrées, le gaz brûle depuis un grand nombre de siècles; on le met à profit pour la cuisson des aliments, pour la calcination de la pierre à chaux, pour la fabrication des briques et des poteries.

Quelquefois ce gaz se dégage d'un sol couvert d'eau et vient s'enflammer à la surface, produisant alors des *fontaines ardentes*, qui brûlent même pendant l'hiver, au milieu des glaces et des neiges.

Le protocarbure d'hydrogène, étant un des produits de la décomposition de la houille par la chaleur, se trouve en abondance dans le *gaz de l'éclairage*; il s'en dégage aussi, comme nous l'avons dit, de certaines houilles à la température ordinaire; il s'accumule alors fréquemment dans les galeries des mines où on l'appelle *grisou*. Lorsqu'il s'amasse ainsi, il forme avec l'air des mélanges détonants qui, en s'enflammant au contact de la lampe des mineurs, déterminent de terribles explosions, dans lesquelles périssent un très grand nombre d'ouvriers. Les uns sont brûlés par les gaz incandescents, d'autres sont brisés contre es parois de la mine, par la force de projection du mélange; d'autres enfin sont broyés par suite des éboulements que détermine l'explosion. Nous verrons, à propos des flammes (169), comment on peut éviter de pareils désastres.

BICARBURE D'HYDROGÈNE OU ÉTHYLÈNE (C²H⁴)

Équiv. en poids = 28.

Équiv. en vol. = 4 vol.

154. Production. Préparation. — Le bicarbure d'hydrogène ou *éthylène* a été découvert en Hollande, vers 1796. C'est un des produits de la décomposition par la chaleur des matières organiques en général, et principalement des matières bitumineuses et des graisses.

Pour préparer le bicarbure d'hydrogène, on verse dans un vase entouré d'eau froide 50 gr., par exemple, d'alcool ordinaire, et on y ajoute peu à peu 500 gr. environ d'acide sulfurique concentré, en ayant soin d'agiter constamment le mélange, de manière à répartir uniformément la chaleur dégagée par la combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau : une élévation brusque de température déterminerait la rupture du vase.

Le mélange, une fois refroidi, est versé dans une grande cornue de verre, au fond de laquelle on a préalablement mis un peu de sable.

L'emploi de ce sable, conseillé par M. Wöhler, rend la décomposition plus régulière ; il évite le boursoufflement qui ne manquerait pas de se produire pendant la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool. Un tube à dégagement fait communiquer la cornue (fig. 102) avec un appareil laveur composé de plusieurs flacons.

L'alcool, sous l'influence de l'acide sulfurique, se dédouble, à la tem-

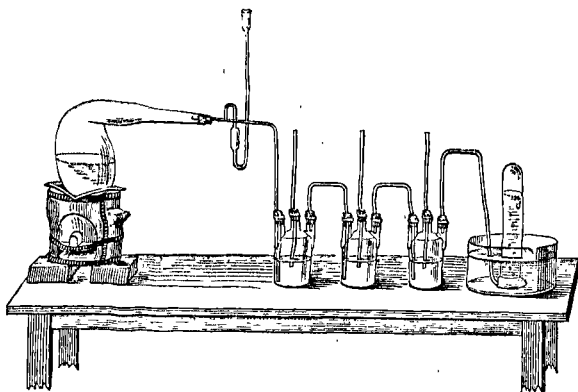
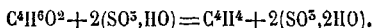


Fig. 102. — Préparation et purification du bicarbure d'hydrogène.

pérature de 160° , en bicarbure d'hydrogène, qui se dégage, et en eau, qui est retenue par l'acide sulfurique :



Cette réaction n'est pas la seule qui se produise en réalité, car on voit le mélange noircir ; en effet, au-dessus de 160° le bicarbure, réagissant sur l'acide sulfurique, donne de l'eau, de l'acide sulfureux et du charbon ; ce dernier, décomposant un peu d'acide sulfurique, donne de nouvelles quantités d'acide sulfureux en même temps que de l'acide carbonique ; au-dessous de 160° , l'alcool en contact avec l'acide sulfurique donne de l'éther. Le premier flacon laveur, contenant de la potasse, est destiné à absorber l'acide carbonique et l'acide sulfureux ; le second renferme de l'acide sulfurique qui s'empare de l'éther.

155. Propriétés physiques. — Le bicarbure d'hydrogène est incolore et insipide ; il a une odeur légèrement *emphyreumatique*.

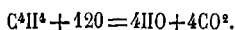
Sa densité est 0,97 ; par suite, un litre de ce gaz pèse $1^{\text{er}}, 195 \times 0,97 = 1^{\text{er}}, 254$. L'eau en dissout un sixième de son volume à la température ordinaire ; l'alcool en absorbe trois fois son volume dans les mêmes conditions ; l'éther en prend encore davantage.

Faraday a pu liquéfier le bicarbure d'hydrogène, sous l'influence simultanée d'une forte pression et du froid produit par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. On n'a pas encore pu le solidifier.

156. Propriétés chimiques. — Le bicarbure d'hydrogène est décomposable par la chaleur : quand on le fait passer dans un tube de porcelaine chauffé dans un fourneau à réverbère, il se dédouble au rouge vif, en acétylène et en hydrogène ; si la température est plus basse, il se produit de l'acétylène et du protocarbure d'hydrogène. (M. Berthelot.)

L'éthylène se combine facilement avec les corps simples ou composés ; ainsi chauffé avec de l'hydrogène dans une cloche courbe, il donne l'hydrure d'éthylène C^2H^6 .

Comme on peut le prévoir d'après la nature de ses éléments, le bicarbure d'hydrogène est très combustible ; il brûle au contact de l'air avec une flamme blanche très éclairante, en produisant de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique :

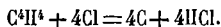


Si on enflamme le gaz dans une éprouvette étroite, l'air n'arrive pas assez rapidement pour que la combustion soit complète, et on a un dépôt de charbon.

Un mélange de bicarbure avec trois fois son volume d'oxygène, introduit dans un flacon à petite ouverture, détone au contact d'une flamme, avec une violence telle, que le vase est toujours brisé : aussi faut-il, pour en éviter les éclats, prendre la précaution d'entourer le flacon de plusieurs linges.

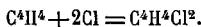
ACTION DU CHLORE. — Le chlore, qui, en se combinant avec l'hydrogène, dégage beaucoup de chaleur, réagit sur le bicarbure et donne des produits qui varient avec la température à laquelle on opère.

1° Si, après avoir fait un mélange de bicarbure d'hydrogène avec un volume double de chlore, on en approche une bougie, le gaz prend feu ; il se forme de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon. La réaction s'exprime par la formule suivante :



Pour faire l'expérience, on se sert d'une grande éprouvette à pied remplie d'eau et renversée sur la cuve à eau. On y fait passer du bicarbure jusqu'au tiers, et on achève de remplir avec du chlore. L'éprouvette, bouchée avec une lame de verre, est ensuite remise sur son pied : le chlore, plus lourd, descend et se mêle au bicarbure ; si on présente alors une bougie à l'ouverture, on voit une flamme rouge descendre régulièrement, pendant qu'au-dessus d'elle un nuage noir de charbon en poussière impalpable est en partie entraîné dans l'atmosphère par le gaz acide chlorhydrique ; une autre partie se dépose.

2° A la température ordinaire, le chlore et le bicarbure d'hydrogène se combinent à volumes égaux, en donnant un liquide huileux (*chlorure d'éthylène*) d'une odeur éthérée et d'une saveur sucrée, connu sous le nom d'*huile des Hollandais*. C'est à cette réaction que le bicarbure doit son nom de *gaz oléfiant* :



La combinaison s'effectue lentement à la lumière diffuse, elle se produit rapidement à la lumière solaire. Pour cette expérience, on fait passer d'abord le chlore sur la cuve à eau, dans une grande cloche qu'on achève de remplir avec le bicarbure. Elle est ensuite placée dans un vase de verre à fond plat (cristalliseur), où l'on verse de temps en temps de l'eau pour remplacer celle qui monte dans la cloche, par suite de la combinaison des gaz. La surface de l'eau se couvre de gouttelettes huileuses, qui grossissent et tombent au fond du vase.

Le brome forme de même avec l'éthylène du bromure d'éthylène $C^2H^4B^2$, liquide incolore que l'on obtient en faisant passer un courant d'éthylène dans du brome. L'iode forme avec l'éthylène, sous l'influence des rayons solaires, de l'iodure d'éthylène $C^2H^4I^2$, solide cristallisé.

157. Composition. — On analyse le bicarbure d'hydrogène, en opérant à peu près comme pour le protocarbure : on fait passer dans l'eudiomètre à mercure (*fig. 99*) 4 vol. de bicarbure et 20 vol. d'oxygène (l'excès d'oxygène diminue la violence de l'explosion et empêche la rupture de l'appareil). Quand on a fait passer l'étincelle dans le mélange, on voit de l'eau ruisseler sur les parois intérieures, et il reste 16 vol. de gaz. Un fragment de potasse, introduit dans ce résidu, le réduit à 8 vol. qui sont de l'oxygène ; il contenait donc 8 vol. d'acide carbonique.

Pour déduire de cette expérience la composition du bicarbure, on observe que, sur les 12 vol. d'oxygène disparus, il y en a 8 vol. qui ont été employés à former de l'acide carbonique avec 4 vol. de vapeur de carbone, et que, par suite, il a été employé 4 vol. à former de l'eau avec un volume double (c'est-à-dire 8 vol.) d'hydrogène. D'où la conclusion que 4 vol. de bicarbure contiennent 4 vol. de vapeur de carbone, et 8 vol. d'hydrogène condensés en 4 vol.

On vérifie ces résultats par la considération des densités :

Si à la densité admise pour la vapeur du carbone.	0,8284
On ajoute deux fois la densité de l'hydrogène.	0,1584
On obtient la densité du bicarbure.	0,9668

158. Applications. — Ce gaz, qui est un des produits de la décomposition de la houille, existe dans le gaz de l'éclairage. Sa proportion y est d'autant plus faible que la calcination a été faite à une température plus élevée.

GAZ DE L'ÉCLAIRAGE

159. Historique. — La première idée de l'éclairage au gaz est due à un ingénieur français, Philippe Lebon. Il annonça, en 1785, qu'on pouvait obtenir par la distillation du bois ou de la houille un gaz combustible, propre à donner une belle lumière ; ses premiers appareils, appelés *thermolampes*, devaient à la fois chauffer et éclairer avec écono-

mic. Ses expériences n'excitèrent pas en France l'intérêt qu'elles méritaient ; l'odeur désagréable du gaz non épuré, sa flamme fumeuse et peu éclairante, y firent abandonner l'idée de Lebon. Il n'en fut pas de même à l'étranger : Murdoch, en Angleterre, et Winsor, en Allemagne reprirent les expériences de Lebon ; bientôt après, ils s'associèrent, et prirent à Londres, en 1804, un brevet pour l'éclairage des édifices, de rues et des places publiques. Dès 1805, le gaz fut employé dans les ateliers où Watt faisait construire ses machines à vapeur, puis, en 1810 Londres vit ses principales rues éclairées par le nouveau procédé.

Deux ans après, en 1812, on refit à Paris des essais sur l'éclairage au gaz à l'hôpital Saint-Louis ; mais ce n'est qu'en 1817 qu'il fut appliqué publiquement, d'abord au passage des Panoramas, puis au palais du Luxembourg. Enfin, en 1820, il commença à se répandre dans les principales villes.

160. Préparation. — On met la houille dans des cornues cylindriques A (fig. 103) en terre réfractaire, de 2^m,50 environ de longueur

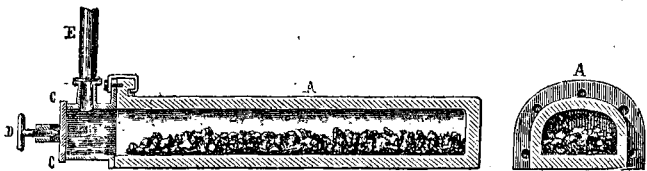


Fig. 103. — Cornue pour la préparation du gaz de l'éclairage.

A leur partie antérieure se trouve fixée, au moyen de pinces recourbées, une armature en fer B, fermée en avant par une plaque de fonte C que retient une vis de pression D. Le gaz se dégage par un tube E. Chacune de ces cornues est chargée d'environ 100 kilog. de houille concassée. Cette houille n'occupe que la moitié de la capacité de la cornue ; elle augmente de volume en se décomposant. Les cornues sont au nombre de cinq ordinairement, dans un même fourneau. On chauffe le four progressivement, de manière à en élever la température jusqu'au rouge cerise, où on le maintient pendant quatre heures.

La nature et les proportions relatives des gaz qui résultent de la décomposition de la houille varient aux différentes phases de la distillation. Au commencement, lorsque la température est encore peu élevée, le gaz est très éclairant parce qu'il contient beaucoup de bicarbonate d'hydrogène ; mais, dès que la température s'élève davantage, les gaz qui se dégagent sont formés presque exclusivement de protoxyde d'hydrogène mêlé d'oxyde de carbone et d'hydrogène libre ; le protoxyde d'hydrogène disparaît lui-même vers la fin de l'opération ; aussi le pouvoir éclairant du gaz va-t-il constamment en diminuant. — 100 kil. de houille fournissent en moyenne 25 mètres cubes de gaz de l'éclairage,

4 kilog. de goudron et $1 \frac{1}{2}$ hect. de coke ; un tiers environ de ce coke est employé pour chauffer les cornues, les deux autres tiers sont vendus pour le chauffage domestique.

Tels qu'ils sortent de la cornue, les gaz ne peuvent pas être employés pour l'éclairage ; ils brûlent avec une flamme fumeuse et ont une odeur infecte ; ils obstruent d'ailleurs très rapidement les tuyaux de conduite, parce qu'ils contiennent des goudrons et des huiles facilement condensables. Il s'y trouve aussi de l'acide sulfhydrique, du sulfhydrate d'ammoniaque et des traces de sulfure de carbone, provenant du sulfure de fer (*pyrite*) toujours mêlé à la houille.

161. Épuration. — Le gaz de l'éclairage a besoin de subir :

1° Une épuration physique, destinée à condenser les produits liquéfiables qui pourraient, en se déposant ultérieurement, obstruer les tuyaux ;

2° Une épuration chimique, destinée à le débarrasser des corps qui diminuent son pouvoir éclairant, ou exercent sur l'économie une action délétère.

ÉPURATION PHYSIQUE. — L'épuration physique commence au sortir de la cornue. Le gaz arrive, par le tube T (*fig. 104*), dans un cylindre horizontal B appelé le *barillet*. Ce cylindre, qui reçoit le gaz de toutes les cornues, est à moitié rempli d'eau ; un trop-plein permet d'y maintenir un niveau constant. Après avoir abandonné dans le barillet les produits les moins volatils, le gaz se rend dans le *réfrigérant* ou *condenseur*. Cet appareil se compose de plusieurs larges tubes en U renversés et dont les extrémités aboutissent dans une caisse E à compartiments, qui reçoit les produits abandonnés par le gaz. C'est là que se condensent la vapeur d'eau, les goudrons qui ont échappé au barillet, les huiles, et la plus grande partie des sels ammoniacaux. Ces produits s'écoulent, au moyen d'un tube latéral H, dans une fosse Q destinée à les recevoir. L'épuration physique se termine dans un grand cylindre de fonte Q, séparé en deux compartiments et rempli de coke ; le gaz, arrivant à la partie supérieure de l'un des compartiments, laisse, en filtrant à travers les interstices, une nouvelle quantité de matières huileuses et de sels ammoniacaux.

ÉPURATION CHIMIQUE. — L'épuration chimique s'obtient en faisant passer le gaz dans de grandes caisses L, L, garnies de claies superposées, sur lesquelles on a répandu un mélange de sesquioxyde de fer et de sulfate de chaux, divisé par de la sciure de bois. On prépare ce mélange en précipitant une dissolution concentrée de sulfate de fer par de la chaux éteinte, et en exposant le tout au contact de l'air. L'ammoniaque passe à l'état de sulfate d'ammoniaque, tandis que l'acide carbonique donne du carbonate de chaux. Quant à l'acide sulfhydrique, il produit, au contact du sesquioxyde de fer, de l'eau et du sulfure de fer.

Lorsque le mélange cesse d'agir, on le lave à l'eau pour lui enlever les sels ammoniacaux qu'il contient, et on expose le résidu pendant quelques heures à l'air, après y avoir ajouté une nouvelle dose de carbonate

de chaux. Le sulfure de fer, absorbant de l'oxygène, se change en sulfate de fer qui réagit sur le carbonate de chaux, et donne de nouveau du

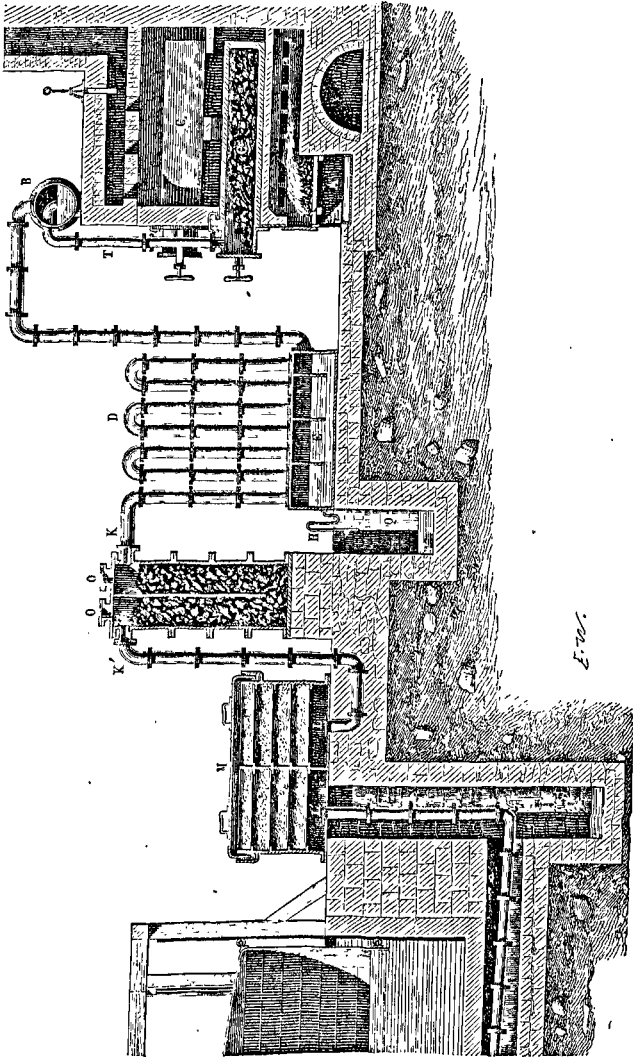


Fig. 104. — Préparation et épuración du gaz de l'éclairage.

sulfate de chaux et du sesquioxyde de fer, tandis que l'acide carbonique se dégage. Le même mélange peut donc servir plusieurs fois.

On ne cherche pas à épurer complètement le gaz, parce que, si l'on condensait tous les carbures liquéfiables, on diminuerait trop son pouvoir éclairant; il y aurait aussi inconvénient à faire disparaître complètement son odeur : elle sert à reconnaître les fuites. Le gaz épuré se rend dans une grande cloche en tôle G, appelée gazomètre, où il s'accumule pour être ensuite distribué par des conduits souterrains aux différents becs de consommation.

Toutes les houilles ne produisent pas la même quantité de gaz; on donne la préférence aux houilles qui ne sont ni trop grasses ni trop maigres : les houilles grasses fournissent trop de goudron et distillent mal; les houilles maigres donnent peu de gaz et un coke mal aggloméré.

162. Applications. — On utilise le gaz de la houille pour l'éclairage et pour le chauffage; son usage pour les fourneaux de cuisine et pour les foyers des appartements se généralise de plus en plus. On l'emploie, dans les laboratoires, pour chauffer les appareils ou pour travailler le verre, et, dans l'industrie, pour faire les soudures; il peut, dans le chalumeau à gaz, remplacer souvent l'hydrogène. Enfin, la chaleur que produit sa combustion, lorsqu'on le mêle convenablement à l'air, communique au mélange une force expansive considérable, que l'on utilise comme force motrice, dans les machines à air dilaté (système Lenoir, système Hugon, etc.).

Les produits secondaires de la distillation de la houille ne sont pas perdus : les eaux ammoniacales servent pour la préparation du sulfate et du chlorhydrate d'ammoniaque; les goudrons soumis à la distillation donnent de la benzine et des huiles recherchées par l'industrie; on peut encore les utiliser à l'état brut, soit pour la fabrication du noir de fumée, soit pour imprégner le carton, les briques, ou le bois, et les préserver ainsi de l'action de l'humidité.

Outre la houille, on a employé pour la production du gaz de l'éclairage : des graisses, des résines, des huiles de poisson, des huiles de schistes, etc.; mais, sauf les schistes, ces matières ne sont ni assez abondantes, ni d'un prix assez modique, pour donner naissance à une exploitation industrielle importante.

On a essayé d'employer le gaz qui provient de la décomposition de l'eau par le charbon incandescent. Ce gaz, appelé *gaz à l'eau*, est formé d'hydrogène, de protocarbure d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; il est peu éclairant par lui-même, mais on lui donne de l'éclat, soit en le faisant passer dans des produits volatils carburés, soit, plus simplement, en mettant au milieu de la flamme un petit cylindre en fils de platine. Ce gaz est inodore et brûle sans fumée; il produit d'ailleurs plus de chaleur que le gaz de la houille; aussi pourrait-il remplacer ce dernier pour le chauffage, dans l'industrie.

FLAMME

163. Flamme. — La flamme n'est pas un caractère essentiel des combustions vives. Nous avons vu en effet que si le soufre, le phosphore le magnésium, brûlent avec flamme dans l'oxygène, le charbon pur et le fer portés au rouge y brûlent sans flamme. Tout le monde a vu dans nos foyers la combustion de la houille se faire avec flamme, et celle du coke sans flamme. Cette différence tient à ce que *la flamme est toujours un gaz ou une vapeur en combustion.*

D'après cela, les corps qui ne se réduisent pas en vapeur peuvent bien brûler quand on les porte à une température suffisamment élevée, mais ils brûleront sans flamme. Tels sont le charbon pur et les métaux qu'on ne peut volatiliser. Au contraire, les corps volatils comme l'hydrogène, le soufre, le magnésium ou le zinc, brûleront avec flamme; il en sera de même des corps décomposables par la chaleur en produits volatils.

164. Éclat des flammes. — Toutes les flammes n'ont pas le même aspect : elles n'ont ni le même éclat, ni la même chaleur. L'éclat d'une flamme ne dépend d'ailleurs pas nécessairement de la chaleur que dégage la combustion. Nous savons en effet que la flamme de l'hydrogène, quoique très pâle, est plus chaude que la flamme brillante du phosphore.

Cependant, M. Frankland a constaté que la flamme du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, qui est peu éclairante quand la combustion se fait à la pression atmosphérique, devient éclatante quand on opère sous une pression beaucoup supérieure. Suivant M. H. Sainte-Claire Deville, cette augmentation d'éclat tient à ce que la température de la flamme s'élève beaucoup avec la pression.

L'éclat d'une flamme tient d'ordinaire à la présence de corps solides qui s'y trouvent portés à l'incandescence. Toute flamme qui ne contient pas de corps solides est pâle; la flamme de l'hydrogène, celle du soufre, celle de l'oxyde de carbone, sont pâles, parce que le combustible qui brûle, et le produit de la combustion, sont gazeux. Au contraire, la flamme du phosphore, celle du magnésium et celle du zinc, sont très brillantes, parce qu'elles contiennent de l'acide phosphorique, de l'oxyde de magnésium ou de l'oxyde de zinc solides, portés à l'incandescence par la chaleur dégagée dans la combustion.

Une flamme pâle, celle de l'hydrogène, par exemple, devient elle-même très brillante dès qu'on y introduit un corps solide, comme de la chaux vive, de la magnésic, de la zircone, un fil mince de platine ou des brins d'amiante. Si l'huile, la bougie ou le gaz de l'éclairage brûlent avec éclat, c'est pour une raison toute semblable : les combustibles qui brûlent sont du carbone et de l'hydrogène; or, par suite de l'insuffisance de l'oxygène au milieu de la flamme, l'hydrogène brûle d'abord en dégageant beaucoup de chaleur, de sorte que le carbone mis en liberté est porté à l'in-

candescence avant de brûler lui-même dans les parties extérieures.

On peut démontrer l'existence du carbone libre dans ces flammes, en les coupant avec une soucoupe froide ; celle-ci se recouvre immédiatement d'un dépôt de noir de fumée.

On fera disparaître l'éclat de ces flammes, si on introduit dans leur intérieur assez d'air pour que la combustion y soit complète. C'est ce qu'on peut facilement reconnaître, pour le gaz de l'éclairage, avec le bec imaginé par M. Bunsen. Le gaz arrive par un tube vertical conique ; ce tube est entouré d'un autre tube d'un diamètre beaucoup plus grand et percé, à la hauteur du dégagement du gaz, de deux trous circulaires 0, 0 (*fig. 105*), pour l'introduction de l'air. Le mélange des deux gaz

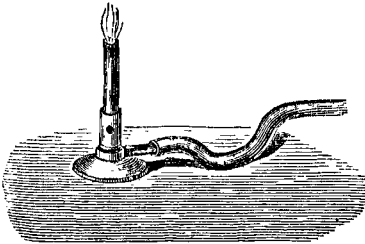


Fig. 105. — Brûleur de Bunsen.

se fait ainsi dans le tube extérieur et vient brûler à l'orifice supérieur. On règle l'ouverture des trous de manière que la combustion soit complète, à l'aide d'une virole qui tourne sur le tube, à frottement doux, et présente des ouvertures de même diamètre que les trous 0.

165. Températures des flammes. —

La température d'une flamme dépend à la fois de la chaleur dégagée par le combustible et de la chaleur absorbée, soit par le produit de la combustion, soit par les corps inertes qui existent dans la flamme.

Les corps solides introduits dans une flamme, pour lui donner de l'éclat, absorbent évidemment de la chaleur pour s'échauffer : en augmentant l'éclat d'une flamme, ils en abaissent donc la température. Si nous prenons de nouveau pour exemple la flamme du gaz de l'éclairage brûlant dans un bec Bunsen, nous pouvons reconnaître que, quand en tournant la virole inférieure nous faisons arriver de l'air dans la flamme, l'éclat disparaît, mais la température s'élève, et cela pour deux raisons : d'abord parce que la chaleur n'est plus absorbée par le carbone libre, et ensuite parce qu'il y a plus de combustible brûlé dans le même espace et dans le même temps.

En réglant l'arrivée de l'air dans la flamme du gaz de l'éclairage, de manière à avoir une flamme bien homogène, et en évitant la perte de chaleur par rayonnement, M. Perreaux a pu construire des fourneaux à gaz, où l'on fond rapidement le cuivre, l'or et l'argent.

M. Schlœsing a réussi à obtenir une température encore plus élevée, celle de la fusion du fer (1600°). Il fait arriver dans un petit espace un mélange d'air et de gaz de l'éclairage dans les proportions justes nécessaires à la combustion complète, sans excès de gaz ni d'air. Il se sert d'ailleurs d'air comprimé sous une pression de 15 à 20 centimètres d'eau,

de manière à activer assez la combustion pour maintenir une température élevée, malgré toutes les pertes de chaleur par conductibilité ou autrement. Son appareil n'est que le bec de M. Bunsen, dont la disposition a été renversée : l'air comprimé arrive par le petit tube intérieur et entraîne le gaz de l'éclairage qui afflue par une large ouverture latérale. Des robinets permettent de régler la marche du gaz. La combustion se fait dans une enveloppe réfractaire, à la partie supérieure de laquelle pénètre l'extrémité de l'appareil, de manière à empêcher la flamme d'entraîner l'air extérieur qui la refroidirait. C'est dans cette enveloppe que l'on place des creusets à chauffer.

OXYGÈNE. — Comme l'azote introduit en même temps que l'oxygène dans une flamme alimentée par de l'air absorbe lui-même une certaine quantité de chaleur pour s'échauffer, on comprend qu'en supprimant cette perte de chaleur on obtiendra des températures plus élevées ; c'est ce qu'on réalise en alimentant la flamme par de l'oxygène pur au lieu d'employer de l'air. On obtient également une élévation de température en opérant la combustion sous une pression supérieure à la pression atmosphérique.

La flamme du gaz de l'éclairage, alimentée par du gaz oxygène, fond très facilement le platine, et même l'iridium. Nous reviendrons sur les dispositions adoptées dans ce cas à l'occasion du platine.

Si, au lieu de diminuer la quantité de gaz inerte, on en introduit des quantités de plus en plus grandes, la température s'abaisse peu à peu, et on peut arriver facilement à une limite où la flamme s'éteint par suite de l'abaissement de température qui résulte de l'absorption de la chaleur par le gaz en excès.

Les corps solides bons conducteurs, introduits dans une flamme, produisent le même effet ; ils abaissent assez la température des corps combustibles pour que ceux-ci ne puissent plus y brûler.

166. Constitution d'une flamme. — La flamme produite par la combustion d'un corps composé n'est pas homogène. Si nous prenons pour type la flamme d'une bougie (*fig. 106*), nous constatons qu'elle présente trois couches distinctes :

- 1° Dans son intérieur, tout autour de la mèche, un espace sombre *a*, où la température est peu élevée ;
- 2° Autour de cet espace, une première enveloppe *b*, très brillante, qui constitue la partie éclairante de la bougie ;
- 3° Enfin l'enveloppe extérieure *c*, mince, peu colorée, jaune vers le haut en *e*, bleue vers le bas en *dd'* ; c'est la partie la plus chaude.

Cette constitution de la flamme est facile à expliquer : la matière fon-

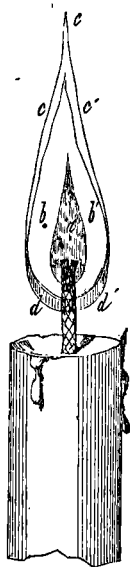


Fig. 106.
Flamme d'une
bougie.

due, qui monte par capillarité dans la mèche, est décomposée par la chaleur ; les gaz combustibles qui résultent de cette décomposition constituent la partie obscure *a* de la flamme : ils n'y brûlent pas, faute d'oxygène. Dans l'enveloppe *b*, la combustion commence, mais, comme il y a excès de combustible, l'hydrogène brûle d'abord et porte à l'incandescence le charbon réduit, qui donne ainsi de l'éclat.

Dans l'enveloppe extérieure *c*, la combustion se complète au contact d'un excès d'oxygène ; il y a là plus de chaleur que dans la couche intermédiaire ; mais comme il n'y a pas de corps solide, la flamme y est peu brillante. La partie inférieure *dd'* de cette couche externe est bleue ; elle est formée par la combustion de l'oxyde de carbone et du protocarbure d'hydrogène, premiers produits de la décomposition de la bougie, sous l'influence d'une température peu élevée.

Lorsque l'air en contact avec la flamme n'est pas en quantité suffisante pour fournir l'oxygène nécessaire à la combustion complète de l'hydrogène et du carbone, l'élément qui dégage le plus de chaleur, l'hydrogène, brûle le premier avec une portion seulement du carbone, dont le reste se répand en flocons dans l'atmosphère ; on dit alors que la flamme *fume*. C'est ce qui se présente souvent dans la combustion des chandelles ou des matières résineuses.

La flamme du gaz de l'éclairage et celle des lampes à huile ont la même constitution ; on en augmente ordinairement l'éclat, en déterminant la combustion dans les becs annulaires, à double courant d'air et à cheminée de verre. La flamme peut, dans ce cas, être considérée comme la réunion d'une série de flammes dont les mèches, placées au contact, formeraient un grand anneau. La cheminée de verre, qu'on peut abaisser ou élever dans les lampes à huile, sert, par la position de sa partie rétrécie par rapport à la flamme, à régler le tirage ; s'il est très actif, c'est-à-dire si la partie étroite de la cheminée est descendue au niveau de la mèche, la combustion est elle-même très active ; mais comme les gaz brûlent presque au sortir de la mèche, la flamme est peu étendue et, par suite, peu éclairante. Si le tirage est trop faible, c'est-à-dire si la partie étroite de la cheminée est beaucoup au-dessus de la mèche, le cône s'allonge, mais la température est trop peu élevée pour maintenir le charbon à l'incandescence ; la flamme devient fumeuse et peu éclairante. On aura le maximum d'éclat en réglant le tirage de manière à donner à la couche brillante assez d'étendue, tout en déterminant une combustion bien complète.

167. Chalumeau. — Quand on veut se servir de la flamme d'une bougie pour produire des phénomènes de réduction et d'oxydation à haute température, ou pour souder de petites pièces d'orfèvrerie, on fait arriver dans la flamme un courant d'air qui active la combustion et modifie la constitution de la flamme.

L'appareil dont on se sert pour amener le courant d'air porte le nom

de *chalumeau*. Il consiste en un tube conique AB (fig. 107), muni d'une embouchure en ivoire F; son extrémité B pénètre dans un cylindre plus large C, destiné à condenser l'humidité de l'air insufflé: On souffle avec la bouche par l'embouchure F; l'air s'échappe par un petit tube latéral D, recouvert, à frottement, par un bec en platine E, qui présente une petite

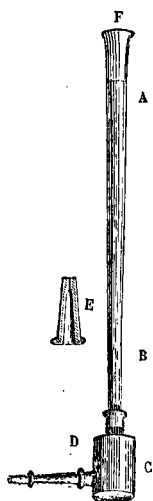


Fig. 107. — Chalumeau.

ouverture. Il faut un peu d'habitude pour obtenir un courant continu d'une vitesse convenable; si l'on souffle trop doucement, l'effet est insuffisant; si l'on souffle trop fort, l'excès d'air refroidit la flamme et peut même l'éteindre; quand la vitesse de l'air est convenable, il fait infléchir la flamme, qui se termine alors par un cône incliné présentant trois couches distinctes a, b, c (fig. 108). La couche intérieure est bleue vers son extrémité; la combustion y est complète; elle présente un maximum de température vers sa pointe, où il n'y a plus d'excès d'air. La zone brillante b est un peu

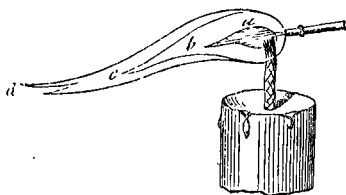


Fig. 108. — Flamme modifiée par le chalumeau.

moins chaude; elle contient un excès de carbone. Enfin la couche extérieure et pâle c présente de nouveau une combustion complète avec maximum de température vers sa pointe d. Pour faire une soudure, on place la pièce dans la pointe bleue de la couche intérieure; la température y est plus élevée que dans la couche extérieure, et on n'y craint pas l'oxydation des surfaces à souder.

Si on veut réduire un composé oxygéné, on le place un peu au delà de ce cône bleu, au commencement de la ligne brillante, où le carbone est en excès; cette partie de la flamme constitue le *feu de réduction*. Pour oxyder ou *griller* les corps, on les chauffe à l'extrémité d de la couche extérieure, où il y a à la fois température élevée et excès d'air, c'est le *feu d'oxydation*.

168. Toiles métalliques. — Nous avons vu que l'introduction de corps étrangers dans l'intérieur d'une flamme peut en abaisser assez la température pour l'éteindre. La conductibilité des toiles métalliques fournit un moyen très efficace pour refroidir les gaz combustibles d'une flamme et par suite faire cesser leur combustion. Si on abaisse une toile métallique (fig. 109) sur une flamme, on peut l'écraser sans que la lumière passe au-dessus de la toile; les gaz combustibles et le carbone

en excès traversent cependant les mailles, et forment au-dessus de la toile un tourbillon de fumée, mais leur température a été trop abaissée pour qu'ils puissent continuer à brûler. Ils n'ont du reste rien perdu de leurs propriétés : car, si on approche une bougie allumée un peu au-dessus de la toile, ils prennent feu et continuent à brûler. Ils s'enflamment encore, si on maintient un point de la toile assez longtemps au milieu de la flamme pour qu'il puisse être porté au rouge.

La toile n'a donc fait que refroidir les gaz en disséminant sur toute sa surface la chaleur dégagée dans la combustion. Les toiles sont d'autant plus efficaces qu'elles sont plus conductrices, et à mailles plus serrées.

Cette propriété des toiles métalliques a reçu une application des plus heureuses dans la *lampe de sûreté* de Davy, destinée à éclairer les mineurs dans les houillères, tout en prévenant les explosions terribles dues à l'inflammation du mélange d'air et de protocarbure d'hydrogène (153).

169. Lampe de sûreté. — Cette lampe se compose, comme le montre la figure 110, d'une lampe à huile A, dont la flamme est entourée d'une toile métallique B, fixée sur le réservoir par la cage C, qui la garantit de tout choc. Un fil de fer recourbé traverse ce réservoir et permet d'élever ou d'abaisser la mèche. Dès que le gaz se mêle à l'air, même en petite proportion, le mineur en est averti par l'augmentation du volume de la flamme. Quand le gaz forme le $\frac{1}{13}$ du volume de l'air, tout le cylindre se remplit d'une flamme d'un bleu pâle. Cette flamme devient éclatante quand le gaz forme le $\frac{1}{12}$ de l'air; enfin, il y a explosion, et la lampe s'éteint, quand le gaz forme $\frac{1}{9}$ de l'atmosphère; mais, comme la combustion ne s'est pas communiquée au dehors, il n'y a pas eu danger; et les mineurs sont avertis qu'ils doivent se retirer et aérer les galeries.

La lampe de Davy, malgré ses immenses avantages, avait un inconvénient grave qui la faisait souvent délaissée par des mineurs imprudents : elle ne donnait pas assez de lumière, l'éclat se trouvant considérablement affaibli par la toile métallique qui entoure la flamme. M. Combes a réussi à corriger ce défaut, tout en conservant les avantages du modèle primitif : dans la nouvelle lampe, la flamme est entourée d'un cylindre de cristal épais A (fig. 111), surmonté d'une enveloppe en toile métallique B. Des ouvertures, munies de toiles métalliques, permettent à l'air de pénétrer un peu au-dessous de la mèche. Une cheminée en cuivre E

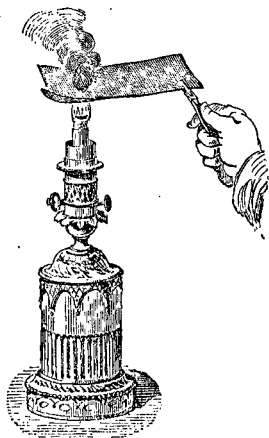


Fig. 109. — Refroidissement d'une flamme par une toile métallique.

qui descend au-dessus de la flamme dans l'axe de la lampe, en active le tirage, et par suite augmente l'éclat de la flamme. Grâce à l'emploi de cet appareil, le travail est facile et les explosions deviennent plus rares :

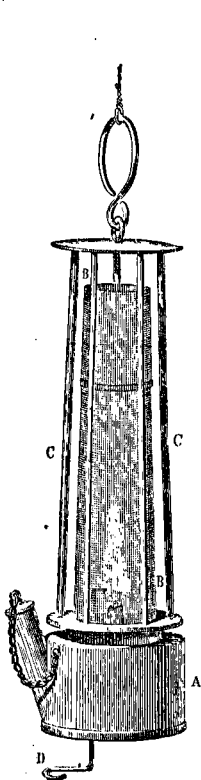


Fig. 110. — Lampe de sûreté (modèle Davy).

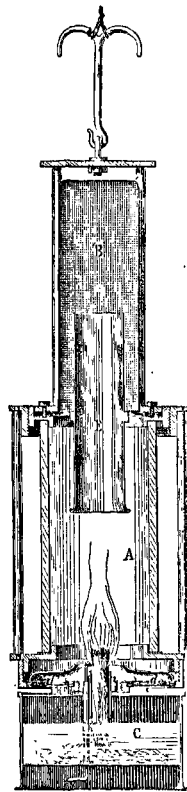


Fig. 111. — Lampe de sûreté (modèle Combes).

elles ne seront cependant complètement évitées que lorsque à l'usage des lampes de sûreté se joindra l'habitude d'un bon système d'aéragé, capable d'enlever à la fois le gaz et les poussières impalpables de carbone qui, en suspension dans l'air des galeries, contribuent à former des mélanges inflammables et explosifs.

CHAPITRE IV

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE. — AMMONIAQUE.

170. Composition. — L'azote forme avec l'oxygène cinq composés, dans lesquels nous trouvons à la fois une vérification de la loi de Dalton, ou loi des proportions multiples (que l'on devrait appeler loi des *rapports simples*), et des lois de Gay-Lussac, ou lois des volumes. En effet :

Lé protoxyde d'Azote. AzO est formé de 14 gr. d'azote pour	8	gr.	d'oxygène.
Le bioxyde d'azote. . . AzO^2	—	14	—
L'acide azoteux. . . . AzO^3	—	14	—
L'acide hypoazotique . AzO^4	—	14	—
L'acide azotique . . . AzO^5	—	14	—

En examinant la composition en volumes, on trouve que :

2 vol. d'azote, en se combinant avec	1 vol. d'oxygène, donnent	2 vol. de protoxyde.
2	—	4 vol. de bioxyde.
2	—	3 vol. de vapeur inc.
2	—	4 vol. de AzO^4
2	—	5 vol. de vapeur inc.

171. Propriétés générales. — Tous les composés de l'azote sont décomposables par la chaleur ; le plus stable est l'acide hypoazotique, qui ne se décompose qu'au rouge. C'est ce qui explique pourquoi l'on trouve constamment de l'acide hypoazotique dans les produits de la décomposition des autres composés oxygénés de l'azote ¹.

Les corps combustibles décomposent tous les composés oxygénés de l'azote, soit à la température ordinaire, soit à une température peu élevée. L'hydrogène, en les décomposant à l'aide de la chaleur, produit de l'eau et de l'azote ; en présence de la mousse de platine, il forme de l'eau et de l'ammoniaque.

¹ MM. Favre et Silbermann ont montré que le protoxyde d'azote se forme avec absorption de la chaleur. M. Berthelot a établi que les autres composés oxygénés de l'azote se sont formés également avec absorption de chaleur à partir des éléments. L'acide azotique monohydraté gazeux se produit au contraire avec dégagement de chaleur, c'est le seul de ces composés qui puisse se former directement.

Le protoxyde d'azote absorbe de la chaleur en se formant	—	9,000 calories.
Le bioxyde d'azote	—	— 44,000 —
L'acide azoteux anhydre	—	— 53,800 —
L'acide hypoazotique	—	— 21,500 —
L'acide azotique anhydre	—	— 22,500 —
L'acide azotique monohydraté gazeux dégage en se formant	+	12,500 —
Quand l'acide azotique monohydraté est amené à l'état liquide, la chaleur totale déagée est	+	19,900 —

PROTOXYDE D'AZOTE

$AzO = 22$ correspond à 2 vol. $Az^2O^2 = 44$ correspond à 4 vol.

Ce gaz a été découvert, en 1776, par Priestley.

172. Préparation. — On l'obtient en chauffant entre 230° et 250° de l'azotate d'ammoniaque (30 gr. environ) dans une cornue de verre (fig. 112) munie d'un tube de dégagement. Le sel fond vers 152° , puis se

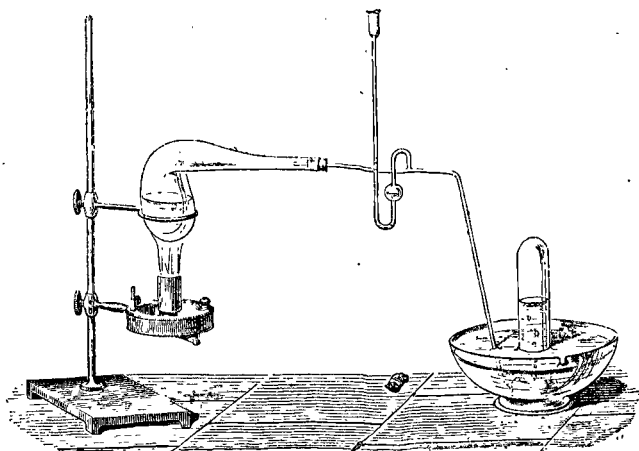
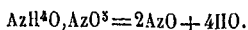


Fig. 112. — Préparation du protoxyde d'azote.

décompose au-dessus de 210° en eau et protoxyde d'azote⁴ (8 litres environ) ; si le sel est pur, il ne doit rien rester dans la cornue :



Il faut avoir soin de ne pas trop dépasser 250° pour éviter la transformation d'une partie du gaz en azote, bioxyde d'azote et acide hypoazotique ; au-dessus de 300° la réaction devient explosive et peut amener la rupture de l'appareil.

173. Propriétés physiques. — Le protoxyde d'azote est un gaz incolore, inodore et d'une saveur sucrée. Sa densité est 1,527 ; 1 litre de ce gaz pèse donc $1^{\text{er}},295 \times 1^{\text{er}},527 = 1,975$.

1 litre d'eau à 0° en dissout $1^{\text{in}},505$; 1 litre d'eau à 15° n'en dissout que $0^{\text{in}},778$. L'alcool absolu à 0° en dissout 4 fois son volume.

LIQUÉFACTION DU PROTOXYDE D'AZOTE. — Faraday l'a liquéfié, en 1823, sous la double influence d'une température très basse et d'une forte

⁴ Cette réaction n'est pas la seule qui se produit : aussi le gaz obtenu n'est-il pas complètement pur : il contient d'ordinaire de l'azote ainsi que de petites quantités d'oxygène et quelquefois d'acide azotique. Une partie du sel se volatilise sans décomposition.

pression. A 0°, il se liquéfie sous une pression de 30 atmosphères. Pour liquéfier le protoxyde d'azote, on le fait arriver bien sec, par la tubulure T, dans le corps de pompe A (fig. 113). Le gaz, refoulé par le piston P, ouvre la soupape S et pénètre dans le récipient M en fer forgé, doublé intérieurement de cuivre. La partie inférieure du corps de pompe est entourée d'un manchon dans lequel circule de l'eau froide, destinée à absorber la chaleur produite par le frottement du piston. La partie supérieure du corps de pompe et le récipient sont entourés de glace.

Quand on a liquéfié 300 ou 400 gr. de protoxyde d'azote, on enlève le récipient, on le renverse, et, pour faire écouler le liquide, il suffit de dévisser légèrement le bouchon conique Y; le liquide s'échappe par le tube X; on le reçoit dans des tubes en verre mince (fig. 114), fixés à l'aide d'un bouchon dans le goulot d'un flacon contenant de la ponce imprégnée d'acide sulfurique. Sans cette précaution, l'humidité de l'air se condenserait sur le tube et empêcherait d'en voir l'intérieur. Le liquide incolore, ainsi obtenu, s'évapore lentement à la pression ordinaire, en produisant un froid très intense : du mercure, versé dans ce tube, tombe au fond du liquide



Fig. 114. — Protoxyde d'azote liquide.

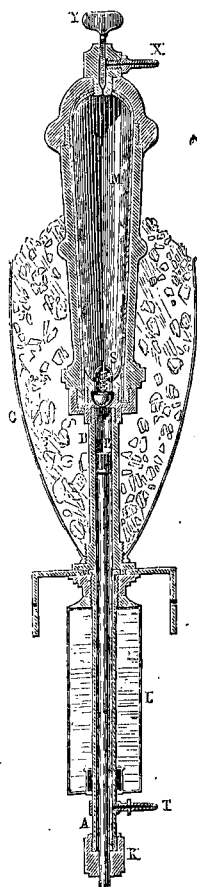


Fig. 115. — Liquéfaction du protoxyde d'azote.

et s'y solidifie, tandis qu'un petit charbon allumé y surnage et brûle avec éclat (fig. 114). Le protoxyde d'azote bout à -88° sous la pression atmosphérique. Il se solidifie à -100° sous forme de neige, quand on l'évapore rapidement dans une capsule (fig. 115) sous le récipient de la machine pneumatique. Si, au milieu du protoxyde d'azote liquide qui doit se solidifier dans le vide, on a préalablement placé un tube

fermé à ses deux extrémités et contenant également du protoxyde d'azote liquide, ce dernier cristallise,

174. Propriétés chimiques. — Le protoxyde d'azote est un corps explosif ; il se décompose à une température élevée en azote et oxygène avec dégagement de chaleur. Les étincelles électriques le décomposent, partie en azote et oxygène, partie en azote et acide hypoazotique (M. Berthelot).

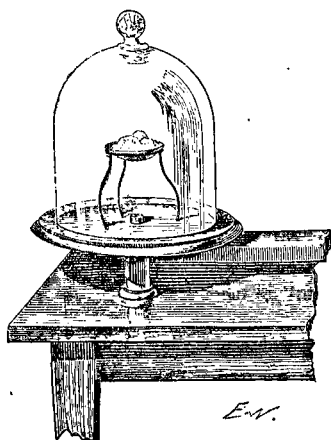


Fig. 115. — Solidification du protoxyde d'azote.

Une bougie présentant quelques points incandescents se rallume dans le protoxyde d'azote et y brûle avec éclat (fig. 116).

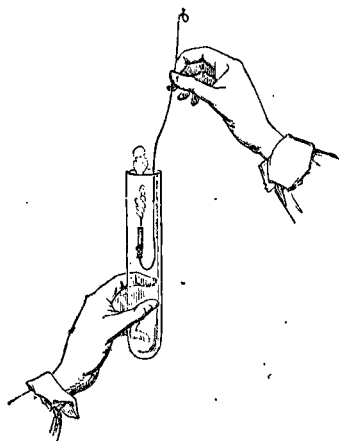


Fig. 116 — Bougie se rallumant dans le protoxyde d'azote.

Les corps combustibles le décomposent au rouge, et, s'emparant de son oxygène, mettent l'azote en liberté. Pour qu'un corps puisse brûler dans ce gaz, il faut que sa température soit assez élevée pour décomposer le protoxyde d'azote ; il y brûle alors mieux que dans l'air, parce que le volume de l'oxygène est moitié de celui de l'azote et parce que la décomposition du protoxyde d'azote dégage de la chaleur.

Volumes égaux de protoxyde d'azote et d'hydrogène forment un mélange qui détone à l'approche d'une bougie ou par le passage d'une étincelle électrique, en donnant de l'eau et de l'azote :

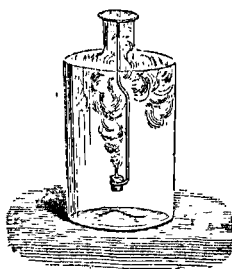


Fig. 117. — Combustion du phosphore dans le protoxyde d'azote.

Si l'on fait passer un courant de protoxyde d'azote et un couran

d'hydrogène sur la mousse de platine légèrement chauffée, il se forme de l'eau et de l'ammoniaque : $AzO + 4H = AzH^3 + HO$.

On peut produire dans ce gaz la combustion du charbon et celle du phosphore préalablement allumés (*fig. 117*) ; quant à celle du soufre, elle ne réussit que si ce corps est bien enflammé et fortement chauffé ; le soufre mal allumé ne produit pas une température assez élevée pour décomposer le protoxyde d'azote.

Remarque. — Les premières expériences que nous venons de citer permettraient de confondre le protoxyde d'azote avec l'oxygène ; mais la dernière montre déjà que la confusion n'est possible qu'à *haute température*. A la *température ordinaire*, le protoxyde d'azote n'est pas décomposé par les corps oxydables : ainsi, le bioxyde d'azote, qui se transforme en acide hypoazotique au contact de l'oxygène ou de l'air, ne s'oxyde pas dans le protoxyde d'azote ; cette réaction permet de distinguer l'oxygène du protoxyde d'azote.

Le protoxyde d'azote, n'entretenant pas les combustions lentes, ne peut pas entretenir la respiration ; H. Davy a constaté, en 1800, que, lorsqu'on le respire, il produit l'insensibilité, comme l'éther et le chloroforme. Il occasionne chez certaines personnes une sensation d'ivresse qui justifie le nom de gaz *hilarant* que lui donnait Davy. Ce gaz est très dangereux à respirer lorsqu'il se trouve mêlé à de petites quantités de bioxyde d'azote ou d'acide hypoazotique : aussi ne doit-on l'employer comme anesthésique que lorsqu'il est absolument pur.

175. Analyse. — Pour faire l'analyse du protoxyde d'azote, on peut employer le procédé suivant :

Dans une cloche courbe (*fig. 118*) reposant sur le mercure et contenant un volume déterminé de protoxyde d'azote, on fait passer un fragment de sulfure de baryum. En chauffant ce corps à l'aide d'une lampe à alcool, on détermine la décomposition du gaz ; l'oxygène entre en combinaison, et l'azote est mis en liberté. On constate, après le refroidissement, que le volume de l'azote est égal au volume du protoxyde employé. La considération des densités permet d'achever l'analyse :



Fig. 118.
Analyse du protoxyde d'azote.

Si de la densité du protoxyde d'azote . .	1,527
On retranche la densité de l'azote. . . .	0,972

Il reste la demi-densité de l'oxygène . .	0,555
---	-------

Donc un volume de protoxyde d'azote est formé d'un volume

d'azote et d'un demi-volume d'oxygène, condensés en un volume¹.

176. Applications. — Le protoxyde d'azote, à l'état gazeux, est quelquefois employé comme anesthésique. A l'état liquide, il sert à produire un froid plus intense que celui que donne l'acide carbonique solide.

Avec un mélange de protoxyde d'azote liquide, d'acide carbonique solide et d'éther, on a pu, dans le vide, abaisser la température à -110° et amener l'alcool à la consistance sirupeuse. Mélangé avec du sulfure de carbone et exposé dans le vide, il produit un froid de -140° ; c'est la température la plus basse qu'on ait encore pu atteindre.

BIOXYDE D'AZOTE (AzO^2)

Équiv. en poids = 50.

Équiv. en vol. = 4 vol.

Le bioxyde d'azote a été découvert, en 1772, par Hales.

177. Préparation. — On le prépare en faisant réagir à froid le cuivre sur de l'acide azotique très étendu. L'appareil que l'on emploie se compose d'un flacon d'un demi-litre (fig. 119) à deux tubulures, dans

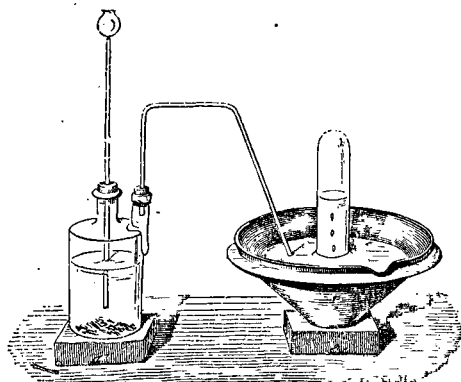
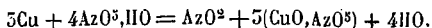


Fig. 119. — Préparation du bioxyde d'azote.

lequel on introduit de la tournure de cuivre (50 gr. environ) et de l'eau, de manière à le remplir à moitié; on ferme ensuite le goulot avec un bouchon traversé par un tube muni d'un entonnoir. La tubulure latérale porte un tube abducteur qui se rend sur la cuve à eau. On verse alors de l'acide azotique ordinaire (100 gr. environ) par l'entonnoir; la réaction

commence; le cuivre, s'oxydant aux dépens de l'acide azotique, en amène une partie à l'état de bioxyde d'azote; l'oxyde de cuivre formé s'unit à l'acide non décomposé pour former de l'azotate d'oxyde de cuivre: ce sel reste en dissolution dans l'eau qu'il colore en bleu:



Remarque. — Les premières bulles de bioxyde qui se produisent se transforment en acide hypoazotique aux dépens de l'oxygène de l'air contenu dans le flacon. Cet acide se dissout; il en résulte un vide, et la

¹ On pourrait aussi analyser le protoxyde d'azote avec l'eudiomètre, ainsi que nous le verrons dans les problèmes à la fin de l'ouvrage.

pression extérieure fait monter le liquide dans le tube abducteur en même temps qu'elle l'abaisse dans le tube de sûreté; l'air rentre par ce tube, amenant de l'oxygène qui s'unit à du bioxyde pour former de nouvelles quantités d'acide hypoazotique; mais cet air contient quatre fois moins d'oxygène que d'azote, de sorte que bientôt le flacon finit par être plein de ce dernier gaz. A partir de ce moment, les vapeurs rutilantes cessent de se produire et le dégagement commence. Il faut laisser perdre les premières bulles, qui sont presque uniquement formées d'azote.

Le flacon dans lequel se produit le bioxyde doit être maintenu froid, si l'on veut éviter une réduction plus complète de l'acide azotique, qui donnerait alors du protoxyde d'azote et de l'azote. — En remplaçant le cuivre par le mercure, on évite mieux le protoxyde et l'azote.

On obtient le bioxyde d'azote pur en faisant arriver peu à peu de l'acide azotique dans une solution bouillante de sulfate de protoxyde de fer (M. Berthelot).

178. Propriétés physiques. — Le bioxyde d'azote est un gaz incolore; on ne peut connaître ni sa saveur ni son odeur, parce qu'à la température ordinaire il se transforme, au contact de l'air, en acide hypoazotique. Sa densité est 1,059; par suite, 1 litre de bioxyde d'azote pèse $1^{\text{r}}, 293 \times 1,059 = 1^{\text{r}}, 345$.

Il est très peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout guère que $\frac{1}{29}$ de son volume. Il a été liquéfié à -11° , sous la pression de 104 atmosphères, par M. Cailletet.

179. Propriétés chimiques. — Le bioxyde d'azote est décomposable par la chaleur; il donne, au rouge sombre, de l'azote, du protoxyde d'azote et de l'acide hypoazotique. Au rouge vif, il se dédouble complètement en azote et en oxygène. Les décharges électriques le décomposent de même en azote, protoxyde d'azote et acide hypoazotique.

La propriété caractéristique du bioxyde d'azote est son action sur l'oxygène: dès qu'il est exposé au contact de l'air ou de l'oxygène, il donne des vapeurs rutilantes; 4 vol. de bioxyde s'unissent à 2 vol. d'oxygène¹:



Cette propriété permet de reconnaître la présence de traces de bioxyde d'azote dans un mélange.

La teinture bleue de tournesol garde sa couleur au contact du bi-

¹ Cette réaction est celle qui se produit dans les conditions ordinaires; mais, si l'on fait arriver de l'oxygène avec un excès de bioxyde d'azote dans un tube refroidi à -40° , il se forme de l'acide azoteux $\text{AzO}^2 + \text{O} = \text{AzO}^3$ (Fritsche); c'est encore ce qui se produit, même à la température ordinaire, en présence des alcalis.

Si on abandonne du bioxyde d'azote avec un excès d'oxygène en présence d'une grande quantité d'eau, il se forme uniquement de l'acide azotique $\text{AzO}^2 + 5\text{O} + \text{nH}\text{O} = \text{AzO}^5, \text{nH}\text{O}$ (Gay-Lussac).

oxyde d'azote, mais elle passe au rouge dès qu'on fait arriver de l'air dans ce gaz.

Quand on fait passer un courant de bioxyde d'azote dans les flacons de l'appareil de Woulf contenant de l'acide azotique à des degrés différents de concentration, il y a dissolution du gaz, qui décompose une partie de l'acide nitrique pour former de l'acide hypoazotique ou de l'acide azoteux. L'acide azotique de densité 1,51 prend une coloration brune; l'acide de densité 1,41 se colore en jaune; celui de densité 1,52 se colore en vert bleuâtre; enfin, celui de densité 1,15 reste incolore. Le bioxyde d'azote peut être ramené à l'état de protoxyde par la limaille de fer humide ou par l'acide sulfhydrique, mais la réaction est très-lenté.

Les combustibles enflammés qui dégagent assez de chaleur pour décomposer le bioxyde d'azote brûlent dans ce gaz avec plus d'éclat que dans l'air, parce qu'il contient la moitié de son volume d'oxygène et que sa décomposition est accompagnée du dégagement de la chaleur absorbée au moment de sa formation. Mais il faut, pour le décomposer, une température plus élevée que lorsqu'il s'agit du protoxyde: aussi le soufre même très bien allumé et chauffé, s'éteint dans le bioxyde d'azote. Le phosphore, enflammé seulement par quelques points, s'éteint quand on le plonge dans ce gaz; il y brûle avec éclat, s'il a été préalablement bien allumé.

Le charbon bien enflammé brûle avec éclat dans le bioxyde d'azote, mais une allumette présentant quelques points en ignition s'y éteint.

Le bioxyde d'azote, mêlé avec des vapeurs de sulfure de carbone, brûle à l'approche d'une bougie, avec une flamme bleue.

L'hydrogène décompose à une température peu élevée le bioxyde d'azote, en donnant de l'eau et de l'azote: $AzO^2 + 2H = Az + 2HO$. Le mélange de ces deux gaz à volumes égaux s'enflamme à l'approche d'une bougie.

En présence de la mousse de platine, la réaction est différente; il se forme de l'ammoniaque et de l'eau, ainsi que l'exprime la formule:



Pour faire l'expérience, on place l'un à côté de l'autre (*fig. 120*) un appareil à hydrogène et un appareil à bioxyde d'azote; les gaz viennent passer ensemble sur de la mousse de platine légèrement chauffée; la réaction se produit, et il se dégage, par l'extrémité du tube, de l'ammoniaque, ainsi qu'on peut le constater en approchant un papier de tournesol rouge: il bleuit immédiatement.

Le bioxyde d'azote est absorbé par les dissolutions des sels de protoxyde de fer, qui se colorent ainsi en brun (M. Péligot). De là un procédé pour reconnaître si le bioxyde d'azote est pur, et le séparer du protoxyde d'azote avec lequel il est souvent mélangé. Sous l'influence de la chaleur, ces dissolutions laissent dégager le bioxyde à l'état de pureté.

180. Analyse. — Elle se fait comme celle du protoxyde :

Après avoir introduit dans une cloche courbe (fig. 118) 1 vol. de bioxyde d'azote, on fait passer, à l'aide d'un fil de fer, un fragment de sul-

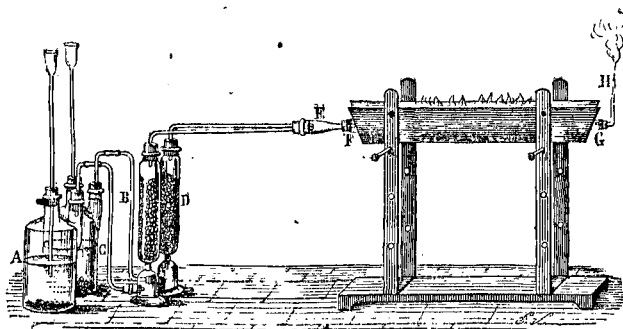


Fig. 120. — Production de gaz ammoniac par l'action de l'hydrogène sur le bioxyde d'azote en présence de la mousse de platine.

fure de baryum, et on chauffe ; le résidu, mesuré après refroidissement, est égal à $\frac{1}{2}$ vol.

Or, si de la densité du bioxyde.	1,059
On retranche la demi-densité de l'azote.	0,486
Il reste la demi-densité de l'oxygène.	0,553

Donc, le bioxyde contient $\frac{1}{4}$ vol. d'azote et $\frac{1}{2}$ vol. d'oxygène, unis sans condensation.

181. Applications. — On utilise dans la préparation industrielle de l'acide sulfurique (282) la facile combinaison de l'oxygène avec le bioxyde d'azote. Ce gaz s'empare de l'oxygène pour former de l'acide hypoazotique qui, au contact de la vapeur d'eau, donne de l'acide azotique. Celui-ci est ensuite désoxydé par l'acide sulfureux, de sorte que le bioxyde d'azote sert à transporter l'oxygène de l'air sur l'acide sulfureux.

ACIDE AZOTEUX (AzO^3)

Équiv. en poids = 58.

Équiv. en vol. = 2

182. Modes de production. — L'acide azoteux anhydre est très instable. Il se présente d'ordinaire sous forme d'un liquide bleu, qu'une faible élévation de température décompose en bioxyde d'azote et en acide hypoazotique :

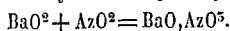


Il se dissout sans altération dans l'eau froide, et cette dissolution est très stable, surtout quand elle est étendue. Elle joue le rôle de corps oxydant vis-à-vis des composés avides d'oxygène, comme les sels de

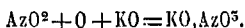
protoxyde de fer. Elle est, au contraire, réductrice, quand on la fait agir sur les corps qui cèdent facilement leur oxygène : ainsi, elle réduit les sels d'or et les sels de mercure en mettant le métal en liberté ; elle réduit le permanganate de potasse, et cette réaction est utilisée pour reconnaître la présence de l'acide azoteux et pour le doser (Péan de Saint-Gilles).

L'acide azoteux se produit soit par l'oxydation du bioxyde d'azote en présence d'une petite quantité d'oxygène à -40° (179, note), soit par l'action du bioxyde d'azote sur l'acide hypoazotique à basse température ; on sépare l'acide azoteux produit, en distillant et recueillant dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant. On l'obtient encore dans le déboulement de l'acide hypoazotique en acide azoteux et en acide azotique, au contact d'une très petite quantité d'eau (186).

Quant aux azotites, ils prennent naissance par la décomposition incomplète d'un azotate, comme l'azotate de potasse, sous l'influence d'une température modérée ; on traite le produit calciné, par de l'alcool qui dissout l'azotite et laisse l'azotate. On peut encore en obtenir par l'action du bioxyde d'azote sur le bioxyde de baryum, par exemple :



183. Analyse. — 4 vol. de bioxyde d'azote mis avec 1 vol. d'oxygène en contact avec une dissolution alcaline sont complètement absorbés. Il se forme un azotite alcalin



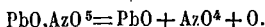
Comme le bioxyde d'azote contient 2 vol. d'azote et 2 vol. d'oxygène, on en conclut que l'acide azoteux contient 2 vol. d'azote et 3 vol. d'oxygène.

ACIDE HYPOAZOTIQUE

Équiv. en poids = 46.

Équiv. en vol. = 4 vol.

184. Préparation. — On prépare l'acide hypoazotique par la décomposition de l'azotate de plomb. Ce sel doit être préalablement pulvérisé, puis chauffé dans une capsule jusqu'à ce que l'eau, mécaniquement interposée entre les lamelles cristallines, ait été complètement chassée ; on ne devra cesser de chauffer que lorsque des vapeurs rutilantes commenceront à se dégager. Le sel, ainsi desséché, est introduit dans une cornue en verre vert (fig. 121) dont le col s'engage dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant. Le sel se décompose en oxyde de plomb qui reste dans la cornue, en acide hypoazotique qui se condense dans le tube en U, et en oxygène qui se dégage par l'extrémité de ce tube :



185. Propriétés physiques. — L'acide hypoazotique est un liquide jaunâtre à 0° , jaune rougeâtre à 10° , rouge brun à 20° . Sa densité à l'état liquide est 1,451. Il bout à 22° , en donnant des vapeurs rutilantes dont

la densité 1,59 correspond à 4 volumes. La densité de l'acide hypoazotique n'a cette valeur constante qu'à une température suffisamment éloignée de son point d'ébullition. En effet, MM. H. Sainte-Claire Deville et L. Troost ont trouvé :

Densité.	Température.	Densité.	Température.
2,6	26°,7	1,72	90°
2,08	60°,2	1,58	154°

Aux températures plus basses, le coefficient de dilatation de la vapeur est d'abord de beaucoup supérieur à celui de l'air, il diminue progressivement et ne devient constant et égal à celui de l'air qu'à partir de 100°.

Recueilli au moment de sa préparation dans un tube refroidi par un mélange réfrigérant, l'acide hypoazotique se présente en cristaux incolores quand il est parfaitement débarrassé de toute humidité. Ces cristaux fondent à -9° ; mais une fois amené à l'état liquide, l'acide se solidifie plus qu'à -23° , par suite d'un phénomène de surfusion.

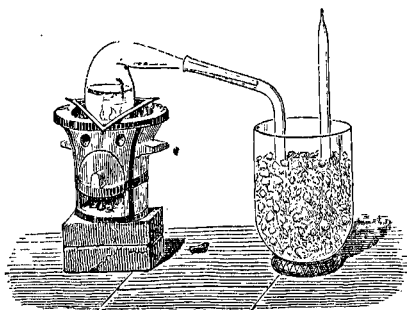


Fig. 121. — Préparation de l'acide hypoazotique.

186. Propriétés chimiques. — L'acide hypoazotique est, de tous les composés de l'azote, celui qui résiste le mieux à l'action de la chaleur. Une série d'étincelles électriques le décompose en azote et oxygène.

Il ne se combine ni avec l'eau ni avec les bases; c'est donc à tort qu'on lui donne le nom d'acide. En présence des alcalis, l'acide hypoazotique se décompose en acide azoteux et acide azotique :

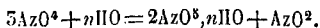


Lorsqu'on fait passer les vapeurs d'acide hypoazotique sur de la baryte chauffée à 200° , la réaction se produit avec incandescence.

En présence d'une très petite quantité d'eau froide, il subit le même dédoublement :



Dans cette expérience, on voit apparaître deux couches : l'inférieure, verte, est formée d'acide azoteux mêlé d'acide hypoazotique non décomposé; la supérieure, à peine colorée en jaune, est de l'acide azotique contenant un peu d'acide hypoazotique en dissolution. Si on augmente la quantité d'eau sans avoir la précaution de maintenir l'eau et l'acide à 0° , la couche verte disparaît; il se forme de l'acide azotique et du bioxyde d'azote :



L'acide hypoazotique est un oxydant énergique, il oxyde rapidement le soufre et le phosphore ; il décompose l'acide sulfhydrique en donnant de l'eau, du bioxyde d'azote et du soufre :



Si l'action se prolongeait en présence d'un excès d'acide sulfhydrique, le bioxyde d'azote serait réduit à son tour par l'excès d'acide sulfhydrique.

L'acide hypoazotique joue souvent, dans les combinaisons, le rôle d'un corps simple remplaçant l'hydrogène équivalent à équivalent ; ex. : nitrobenzine $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{AzO}^4$ dérivé de la benzine C^{12}H^6 (196).

187. Analyse. — On analyse l'acide hypoazotique en en faisant passer un poids connu sur du cuivre contenu dans un tube chauffé au rouge :



On recueille l'azote ; l'oxygène se dose par différence ; on trouve ainsi que l'acide hypoazotique est formé de 2 vol. d'azote et de 4 vol. d'oxygène condensés en 4 vol.

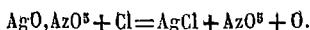
ACIDE AZOTIQUE OU NITRIQUE (AzO^5)

Équiv. en poids = 51.

Équiv. en vol. = »

188. Historique. — L'acide azotique du commerce est une combinaison d'acide anhydre avec de l'eau. La découverte de ce corps est ordinairement attribuée à Geber, alchimiste du huitième siècle ; Raymond Lulle (1224) l'obtenait en chauffant ensemble un mélange d'argile et d'azotate de potasse. Sa composition a été déterminée en 1784 par Cavendish. On le connaît sous le nom d'*eau-forte* ou d'*esprit de nitre*.

189. Acide anhydre. — M. H. Sainte-Claire Deville a réussi à l'isoler, en faisant passer un courant très lent de chlore sec sur de l'azotate d'argent desséché et maintenu, dans un tube en U, à une température d'environ 60° :



La réaction ne commence qu'à la température de 90° en donnant de l'acide hypoazotique, mais elle se continue ensuite à 60°.

Autre procédé. — On l'obtient encore en ajoutant par petites portions à de l'acide azotique monohydraté, refroidi par un mélange de glace et de sel, un poids un peu supérieur d'acide phosphorique anhydre ; on évite que la température revienne à 0°. La masse se prend à la fin en gelée que l'on introduit, à l'aide d'une spatule, par un entonnoir, dans une cornue tubulée bouchant à l'émeri. On distille lentement, en refroidissant dès que la masse se boursoufle et menace de passer par le col.

L'acide azotique anhydre se condense en cristaux dans des flacons à l'émeri refroidis par de la glace (M. R. Weber, M. Berthelot).

L'acide azotique anhydre fond à 30°, en un liquide bouillant à 47° et rapidement décomposable à 80°. Cet acide anhydre ne peut être conservé, même en vase clos et à basse température, car dans ces conditions il subit peu à peu une décomposition spontanée.

ACIDE HYDRATÉ.

190. Préparation. — 1° Dans les laboratoires, on prépare l'acide azotique concentré en chauffant, dans une cornue de verre, poids égaux (100 gr., par exemple) d'azotate de potasse et d'acide sulfurique concentré. On verse cet acide à l'aide d'un long tube à entonnoir, afin d'éviter de mouiller les parois de la cornue. L'acide azotique, volatil à la température où l'on opère, est déplacé par l'acide sulfurique et se dégage. On le recueille dans un ballon de verre refroidi (fig. 122).

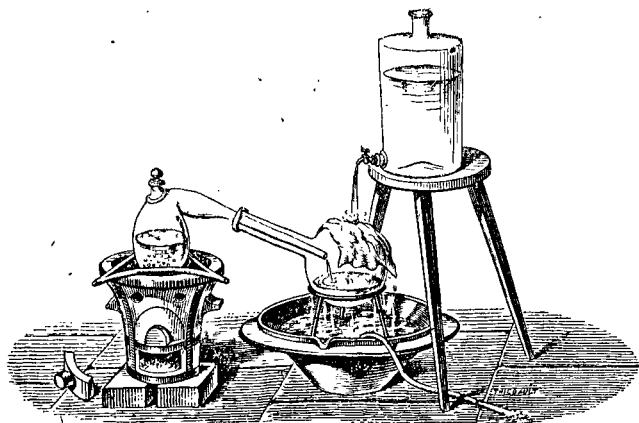
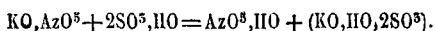


Fig. 122. — Préparation de l'acide azotique.

Comme, dans cette réaction, le sulfate de potasse formé au commencement rencontre un excès d'acide et passe à l'état de bisulfate, il faut, si l'on veut décomposer tout l'azotate de potasse, sans trop élever la température, mettre la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la transformation de la potasse en bisulfate suivant la formule :



Si on n'employait qu'un équivalent d'acide sulfurique pour un équivalent d'azotate de potasse, il se formerait toujours du bisulfate dans la première partie de l'expérience, et l'on serait ensuite obligé de chauffer jusqu'à la température nécessaire à la décomposition du bisulfate, pour que l'acide remis en liberté puisse agir sur le reste de l'azotate de po-

tasse. Or, à cette température, l'acide azotique se décompose en acide hypoazotique et en oxygène : on n'obtiendrait donc en réalité que la moitié de l'acide contenu dans le sel.

Au commencement de l'opération, on voit apparaître des vapeurs rutilantes, qui proviennent de ce que les premières portions d'acide azotique mises en liberté, ne pouvant prendre l'eau qui leur est nécessaire, et que l'acide sulfurique en grand excès retient énergiquement, se décomposent en acide hypoazotique et oxygène. Quand le mélange devient fluide et homogène, l'acide azotique mis en liberté s'empare de l'eau que l'acide sulfurique abandonne en se combinant avec la potasse ; l'acide hydraté se dégage alors en vapeurs incolores qui vont se condenser dans le récipient. Vers la fin de l'opération, de nouvelles vapeurs rutilantes se produisent, elles sont dues à ce que, pour décomposer les dernières portions de l'azotate de potasse, il faut chauffer plus fortement, de manière à maintenir en fusion le bisulfate de potasse qui empâte l'azotate ; mais alors l'acide azotique monohydraté se décompose partiellement en eau, oxygène et acide hypoazotique.

En employant, comme nous l'avons indiqué, de l'acide sulfurique concentré (à 66° Baumé), on obtient de l'acide monohydraté (à 51° Baumé) légèrement coloré en jaune par des vapeurs d'acide hypoazotique.

2° Dans l'*industrie*, pour obtenir l'acide du commerce, qui est moins concentré et moins pur que le précédent, on emploie de l'acide sulfurique à 62° Baumé, qui est moins coûteux que l'acide concentré à 66°, ce qui a l'avantage d'éviter, au moins en partie, la décomposition de l'acide azotique pendant la préparation. On remplace de plus l'azotate de potasse par l'azotate de soude, qui coûte moins cher et donne à égalité de poids plus d'acide azotique¹, mais qui le donne moins pur, l'azotate de soude contenant toujours du chlorure de sodium. La cornue est ici une chaudière en fonte (*fig.* 123) dans laquelle on introduit 330 kilogr. d'azotate de soude avec 420 kilogr. d'acide sulfurique du commerce à 62° Baumé. On lute alors le couvercle avec de l'argile et on chauffe ; les vapeurs d'acide azotique se dégagent par la tubulure latérale, qu'on a garnie intérieurement d'un tube en grès pour la préserver de l'action corrosive de l'acide. La condensation s'opère dans de grandes bouteilles ou *bonbonnes* de grès, placées les unes à la suite des autres, et dans lesquelles on a placé d'avance un peu d'eau pour faciliter la condensation. On obtient de cette façon 440 kilogr. d'acide azotique ordinaire à 56° Baumé ; on n'en aurait obtenu que 370 kilogr. avec le même poids d'azotate de potasse.

191. Purification. — L'acide azotique du commerce contient d'ordinaire un peu d'acide chlorhydrique, parce que l'azotate de soude renferme souvent du chlorure de sodium ; on peut encore y trouver un peu

¹ 83 kilogr. d'azotate de soude donnent autant d'acide azotique (65 kilogr. d'acide monohydraté) que 101 kilogr. d'azotate de potasse.

d'acide sulfurique entraîné par l'acide azotique. Pour le purifier, on le soumet à la distillation après y avoir ajouté un ou deux centièmes d'azotate de plomb, qui forme avec l'acide chlorhydrique du chlorure de plomb,

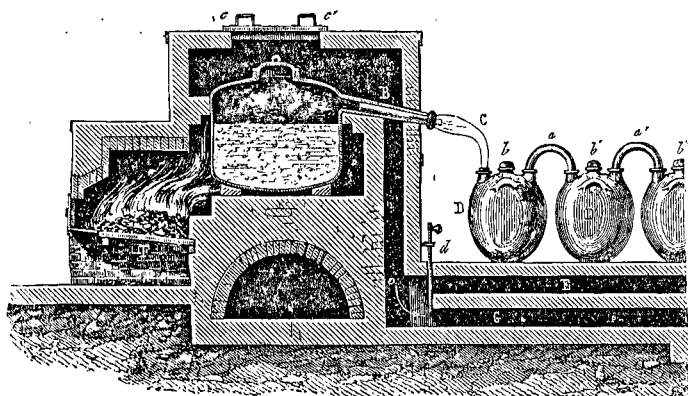


Fig. 123. — Préparation industrielle de l'acide azotique.

et avec l'acide sulfurique du sulfate de plomb. Pour chasser les vapeurs nitreuses, on fait passer dans l'acide un courant d'acide carbonique.

192. Propriétés physiques. — Les propriétés physiques de l'acide azotique dépendent de son état d'hydratation.

ACIDE MONOHYDRATÉ. — L'acide monohydraté AzO^3, HO est un liquide incolore, lorsqu'il est pur ; celui du commerce est ordinairement coloré en jaune par de l'acide hypoazotique. Sa densité est 1,52. Il bout à 86° et se solidifie à -47° . Il contient 14 pour 100 d'eau.

ACIDE QUADRIHYDRATÉ. — C'est un liquide incolore qui bout à 123° . Sa densité est égale à 1,42. Il renferme 40 pour 100 d'eau.

193. Propriétés chimiques. — L'acide azotique est un acide très-énergique, mais facilement décomposable.

La lumière décompose partiellement l'acide monohydraté en oxygène et acide hypoazotique ; de là, la coloration jaune de l'acide AzO^3, HO du commerce. L'acide à quatre équivalents d'eau n'est pas altéré par la lumière.

La chaleur agit comme la lumière : quand on chauffe l'acide concentré, l'ébullition commence à 86° ; mais, en même temps qu'une partie de l'acide distille, une autre portion se décompose en oxygène et en acide hypoazotique ; l'eau provenant de l'acide décomposé s'unit à l'acide restant, et élève peu à peu son point d'ébullition jusqu'à 123° . La température reste alors stationnaire ; le liquide qui distille, à partir de ce moment, est de l'acide quadrihydraté.

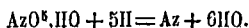
Quand on chauffe de l'acide étendu de beaucoup d'eau, l'ébullition

commence vers 100°, et les vapeurs qui se dégagent sont principalement formées d'eau; mais peu à peu l'acide se concentre, la température d'ébullition s'élève à 125°, et reste stationnaire. L'acide qui distille alors est de l'acide quadrihydraté.

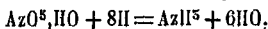
Les vapeurs d'acide azotique, passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, se décomposent en oxygène et acide hypoazotique. Au rouge blanc, elles donnent de l'azote et de l'oxygène.

194. Action des métalloïdes. — Tous les corps combustibles décomposent l'acide azotique et s'emparent de son oxygène,

L'hydrogène libre décompose l'acide azotique sous l'influence de la chaleur; il se forme de l'eau et de l'azote :



L'hydrogène peut encore le décomposer, même à la température ordinaire, en donnant de l'eau et de l'ammoniaque :



C'est ce qui se produit quand on verse un peu d'acide azotique dans le flacon où l'on prépare de l'hydrogène : le dégagement se ralentit, et peut même s'arrêter, si la quantité d'acide azotique ajoutée est suffisante; il recommence dès que tout cet acide a été décomposé. L'ammoniaque

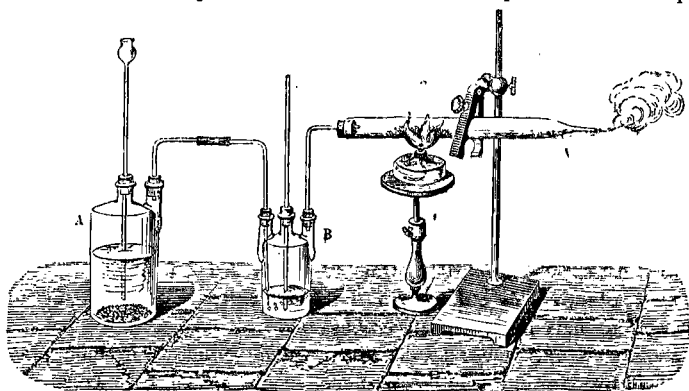


Fig. 124. — Action de l'hydrogène sur l'acide azotique en présence de la mousse de platine.

ormée s'est unie à l'acide sulfurique pour former du sulfate d'ammoniaque, qui reste en dissolution avec le sulfate de zinc.

Il se produit encore de l'ammoniaque quand l'hydrogène libre et les vapeurs d'acide azotique se rencontrent sur de l'éponge de platine légèrement chauffée, comme dans l'appareil de la figure 124.

L'hydrogène produit dans le flacon A passe dans le flacon B, à travers de l'acide azotique concentré, et en entraîne des vapeurs dans le tube C,

où la mousse de platine est chauffée; il se dégage de la vapeur d'eau ammoniacale qui ramène au bleu le papier de tournesol rougi,

Le charbon décompose à froid l'acide azotique *concentré* : si l'on verse quelques gouttes de cet acide sur du charbon de bois en poudre ou sur du noir de fumée préalablement calciné, il se produit une réaction très vive, et le charbon devient incandescent; il se dégage de l'acide carbonique et des vapeurs rutilantes.

Le phosphore produirait, avec l'*acide ordinaire*, une explosion dangereuse; avec l'acide étendu, il s'oxyde et donne de l'acide phosphorique.

Le soufre, l'arsenic et l'iode décomposent l'acide azotique à une température peu élevée, en produisant des acides sulfurique, arsénique ou iodique. Nous reviendrons sur ces réactions à propos de ces corps.

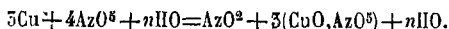
L'oxygène, le chlore, le brome et l'azote sont les seuls métalloïdes qui n'aient pas d'action sur l'acide azotique.

195. Action des métaux. — Nous venons de voir que l'acide azotique agit d'autant plus énergiquement sur les métalloïdes qu'il est plus concentré; il n'en est pas de même quand il se trouve en contact avec les métaux, parce que les azotates sont très peu solubles dans l'acide concentré;

Si l'acide est au maximum de concentration, il n'a d'action que sur les métaux très oxydables, comme le potassium, le sodium ou le zinc.

Mis en contact avec le fer, non seulement l'acide concentré n'est pas attaqué, mais il fait perdre à ce métal la propriété d'attaquer l'acide étendu. Dans cet état, le fer est dit *passif*. Il redevient actif et attaque violemment l'acide étendu, dès qu'on le touche avec une tige de cuivre.

L'acide du commerce, *étendu de son volume d'eau*, donne, à la température ordinaire, du bioxyde d'azote et des azotates, avec les métaux qui, comme le cuivre ou le mercure, ne décomposent pas l'eau à froid en présence des acides. Cette réaction a été utilisée (176) pour la préparation du bioxyde d'azote :



L'argent n'attaque l'acide que sous l'influence d'une douce chaleur. Quant à l'or et au platine, ils ne réagissent à aucune température.

L'étain et l'antimoine, mis en contact avec l'acide azotique étendu (*fig. 125*), se transforment en oxydes acides, aux dépens de l'acide azotique, qui passe à l'état de bioxyde d'azote, de protoxyde d'azote ou d'azote, avec formation d'azotate d'ammoniaque.

Les métaux qui décomposent l'eau à froid, en présence des acides,

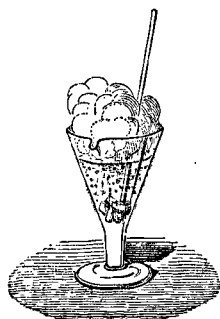


Fig. 125.

Action de l'étain sur l'acide azotique.

de bioxyde contiennent 2 vol. d'azote et 2 vol. d'oxygène, on en conclut que l'acide azotique est formé de 2 vol. d'azote pour 5 vol. d'oxygène.

198. État naturel et production de l'acide azotique. — Il existe souvent de l'acide azotique et d'autres composés oxygénés de l'azote dans l'atmosphère; c'est ce qu'on peut reconnaître, ainsi que l'indique M. Cloès, en faisant passer un courant d'air dans une dissolution de carbonate de potasse; elle se transforme peu à peu en azotate de potasse. Ces composés prennent naissance, aux dépens des éléments de l'air, sous l'influence de l'électricité des nuages. — Les pluies d'orage contiennent fréquemment de l'azotate d'ammoniaque.

On trouve, dans le sol, des azotates de potasse, de soude, de chaux et de magnésie, dont la production paraît due à l'oxydation, par l'oxygène de l'air, des matières organiques azotées, ou des composés ammoniacaux, en présence des bases alcalines sous l'influence d'un ferment organisé. (MM. Schlœsing et Müntz.)

M. Cloès a d'ailleurs constaté directement qu'il se produit de l'acide azotique dans tous les phénomènes d'oxydation en présence de l'eau et des bases. On verra, à propos des azotates, comment on peut reconnaître la présence de très petites quantités d'acide azotique.

199. Applications. — On consomme annuellement en France près de 5 millions de kilogrammes d'acide azotique. Parmi ses principaux usages, nous citerons son emploi dans la préparation industrielle des azotates d'argent, de mercure, de plomb et de cuivre; dans la fabrication de l'acide sulfurique (283); dans celle de l'acide oxalique par l'oxydation de l'amidon ou du sucre. On en consomme de très grandes quantités dans le dérochage du cuivre, du bronze et du laiton; dans l'affinage de l'argent et de l'or; dans la gravure sur cuivre (*gravure à l'eau-forte*).

GRAVURE A L'EAU-FORTE. — On recouvre d'abord une planche de cuivre d'une mince couche de vernis à la cire; puis on décalque sur le vernis le dessin à reproduire, et avec une pointe fine on creuse les lignes de manière à mettre à nu la surface du métal. La planche étant ainsi préparée, on la recouvre d'acide azotique étendu, retenu sur les bords de la plaque par un bourrelet de cire. Lorsque l'eau-forte a suffisamment mordu, on lave la planche, on dissout le vernis à l'aide de l'essence de térébenthine, et on trouve le dessin tracé en creux.

Nous avons déjà indiqué l'usage de l'acide azotique pour la teinture de la laine et de la soie en jaune; la chimie organique nous en montrera d'autres applications (nitro-benzine, coton-poudre, nitro-glycérine, etc.).

GAZ AMMONIAQUE (AzH³)

Équiv. en poids = 17.

Équiv. en vol. = 4 vol.

200. Historique. — Le gaz ammoniac a été découvert par Kunckel en 1612, puis préparé et étudié pour la première fois par Priestley.

Scheele a reconnu la nature de ses éléments; mais c'est Berthollet qui a donné, en 1785, sa composition exacte.

201. Préparation. — Pour préparer le gaz ammoniac, on mélange intimement, dans un mortier, poids égaux (100 gr., par exemple) de sel ammoniac et de chaux vive préalablement pulvérisés; on introduit le mélange dans un ballon de verre de $\frac{1}{4}$ de litre (fig. 127), et on achève de

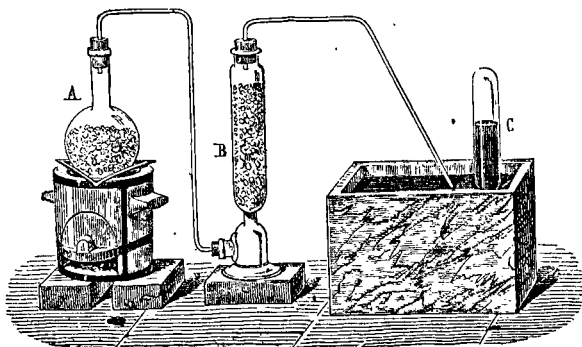


Fig. 127. — Préparation du gaz ammoniac.

remplir avec des fragments de chaux vive. On met le ballon en communication avec la partie inférieure d'une éprouvette à pied, contenant des fragments de potasse caustique destinés à dessécher le gaz qu'un tube abducteur conduit ensuite sur la cuve à mercure.

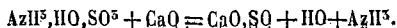
La réaction commence à la température ordinaire; on l'active en chauffant le ballon. La chaux met le gaz ammoniac en liberté et forme, avec l'acide chlorhydrique, du chlorure de calcium et de l'eau :



La chaux en excès est destinée à retenir la plus grande partie de l'eau produite dans cette réaction.

Pour préparer la dissolution ammoniacale (*ammoniaque liquide* du commerce), on fait arriver le gaz dans un appareil de Wouff (fig. 128), dont les flacons sont à moitié remplis d'eau, sauf le premier, qui n'en contient qu'une petite quantité, destinée à laver le gaz, et à retenir les impuretés qui pourraient se dégager avec le gaz ammoniac. Il faut avoir soin que les tubes amenant le gaz plongent jusqu'au fond des flacons, parce que la dissolution, étant plus légère que l'eau, remonte à la surface au fur et à mesure qu'elle se sature, tandis que l'eau non saturée redescend.

On emploie ordinairement, pour préparer cette dissolution, du sulfate d'ammoniaque et de la chaux éteinte :



Ce sulfate est préféré au chlorhydrate, parce qu'il est moins cher; mais.

comme il est moins pur, on devra mettre dans le flacon laveur une dissolution de potasse, destinée à retenir l'acide carbonique provenant du carbonate d'ammoniaque mêlé avec le sulfate.

Dans l'industrie, on obtient cette dissolution en soumettant à la distillation, avec de la chaux, les eaux ammoniacales résultant de la fer-

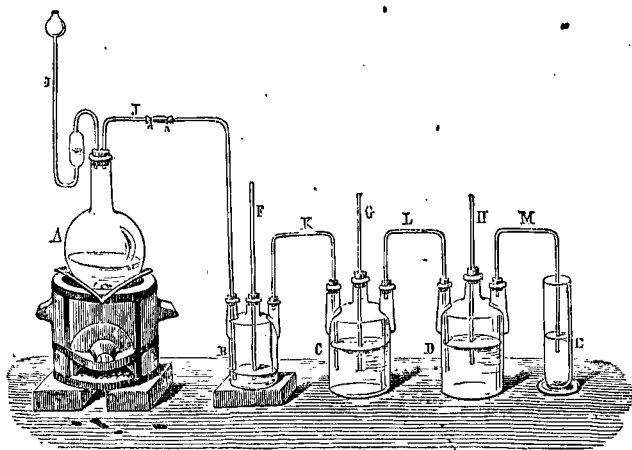


Fig. 128. — Préparation de la dissolution ammoniacale.

mentation des urines, et celles qui proviennent de l'épuration du gaz de l'éclairage ou de la distillation de la houille dans les fours.

202. Propriétés physiques. — Le gaz ammoniac est incolore, d'une odeur vive et piquante qui provoque des larmes : il a une saveur âcre.

Sa densité est 0,596 ; 1 litre de ce gaz pèse $1^{\text{r}},293 \times 0,596 = 0^{\text{r}},770$.

Il est très soluble dans l'eau, qui en dissout 1147 fois son volume à 0°. À 15°, l'eau n'en dissout plus que 783 fois son volume (Roscoë). La dissolution chauffée à l'air perd tout son gaz avant d'avoir atteint 70°. La tension du gaz émis par la dissolution à une température donnée varie avec le degré de concentration de la dissolution ; il n'y a donc pas combinaison de l'eau avec le gaz ammoniac. Exposée dans le vide, elle abandonne également tout le gaz qu'elle contenait.

Pour démontrer l'extrême solubilité du gaz ammoniac, on plonge dans une terrine pleine d'eau une éprouvette remplie de ce gaz et reposant sur du mercure contenu dans une soucoupe. Si on soulève l'éprouvette de manière que son ouverture, plongée jusque-là dans le mercure, se trouve en contact avec l'eau, ce liquide s'y précipite et en brise souvent le sommet quand le gaz est parfaitement pur. Il suffit qu'il y ait un peu d'air pour que la violence du choc soit diminuée, cet air formant, par sa force élastique, une espèce de matelas qui amortit le coup.

On peut encore faire l'expérience de la manière suivante : un flacon A (fig. 129), rempli de gaz ammoniac, sur la cuve à mercure, a été bouché avec un bon bouchon de liège, traversé par un tube de verre effilé, fermé à son extrémité inférieure et rempli de mercure.

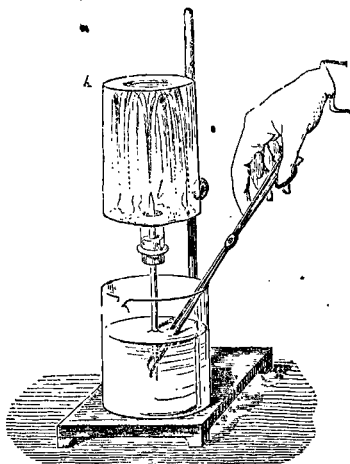


Fig. 129. — Solubilité du gaz ammoniac.

en dissout environ 90 fois son volume ou $\frac{1}{10}$ de son poids. Le gaz s'en dégage dans le vide, ou sous l'influence de la chaleur.

LIQUÉFACTION. — M. Bussy a le premier, en 1821, liquéfié le gaz ammoniac à -40° , sous la pression atmosphérique. Faraday l'a liquéfié à $+10^{\circ}$, sous la pression de $6\frac{1}{2}$ atmosphères.

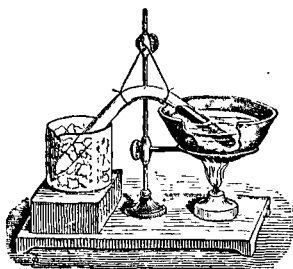


Fig. 130. — Liquéfaction du gaz ammoniac.

Le composé qui prend alors naissance a pour composition $\text{AgCl} + 3\text{AzH}^3$ (M. Isambert). Le tube est ensuite fermé à la lampe. Quand on veut opérer, on chauffe à 40° la branche qui contient le chlorure ammoniacal, tandis que l'autre plonge dans la glace. Le chlorure $\text{AgCl} + 3\text{AzH}^3$, ayant à 40° une tension de dissociation supérieure à la tension ($4^{\text{atm}},5$) de l'ammoniaque liquide à 0° , se décompose partiellement en gaz ammoniac, qui se liquéfie dans la branche froide, et en chlorure $2\text{AgCl} + 5\text{AzH}^3$, qui reste dans la branche chauffée.

Si on n'a pas de glace, on chauffe à 56° le chlorure saturé, en laissant l'autre branche du tube à la température de 13° . Les mêmes phénomènes se produisent alors, parce qu'à 56° la tension de dissociation du composé $\text{AgCl} + 3\text{AzH}^3$ est supérieure à la tension ($6^{\text{mm}},5$) de vapeur de l'ammoniaque liquide à 13° ¹.

Le liquide ainsi obtenu a une densité égale à 0,73 et bout à -34° .

Faraday a solidifié ce liquide en le soumettant à une évaporation rapide dans le vide. Il obtint, à -75° , une masse cristalline incolore et d'une très-faible odeur.

202 bis. Appareil Carré. — On utilise depuis peu la grande solubilité du gaz ammoniac dans l'eau, sa facile liquéfaction et sa grande chaleur de vaporisation, pour produire de grands froids.

Une dissolution ammoniacale saturée remplit aux trois quarts un cylindre A (fig. 151), communiquant par un tube c avec un récipient vide B. Si l'on chauffe le cylindre, la dissolution perd son gaz, qui va se liquéfier dans le récipient froid; le dégagement est terminé dès que le thermomètre *t* marque 150° environ.

On plonge alors dans un baquet d'eau froide le cylindre A, et on place au milieu du récipient B l'eau que l'on veut solidifier; l'ammoniaque liquéfiée se vaporise peu à peu, parce que le gaz libre se redissout dans A. Le froid produit par cette vaporisation suffit pour congeler l'eau contenue dans un vase cylindrique entouré d'un peu d'alcool qui établit un contact parfait. On obtient de cette façon environ 3 kilogr. de glace pour 1 kilogr. de charbon brûlé. Si le récipient B est protégé contre la chaleur extérieure par plusieurs doubles de flanelle, on peut avoir dans le cylindre intérieur, pendant une heure, une température de -30° . Quand l'opération est terminée, l'appareil est prêt à servir de nouveau.

Indépendamment de ces petits réfrigérants à marche intermittente, M. Carré construit de grands appareils à marche continue, que l'on emploie dans l'industrie.

203. Propriétés chimiques. — Le gaz ammoniac est décomposable par la chaleur. On s'en assure en le faisant passer à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de même matière et chauffé au rouge

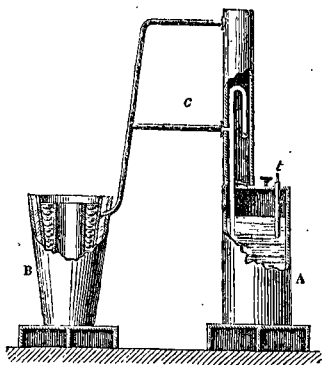


Fig. 151. — Production de la glace par l'ammoniaque. (Appareil Carré.)

¹ Quand on laisse refroidir l'appareil, le chlorure d'argent réabsorbe le gaz ammoniac, et le composé $\text{AgCl} + 3\text{AzH}^3$ se reforme.

vif⁴ dans un fourneau à réverbère (*fig. 155*). Une longue série d'étincelles le décompose également; on observe que le volume des gaz résultant de la décomposition est double de celui du gaz ammoniac.

ACTION DE L'OXYGÈNE. — Le gaz ammoniac ne brûle pas au contact de l'air et d'un corps enflammé; mais il brûle avec une flamme blanche quand on le fait arriver dans un flacon plein d'oxygène, par un tube de petit diamètre (*fig. 132*), de l'orifice duquel on approche une allumette enflammée.

Une bougie allumée ou une étincelle électrique détermine, dans un

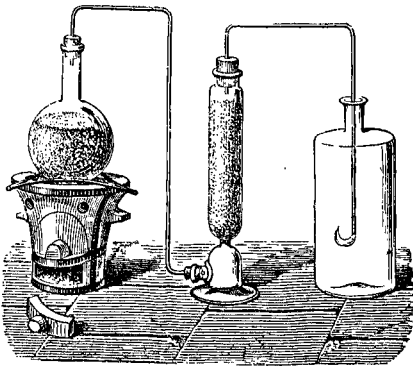


Fig. 132. — Combustion du gaz ammoniac dans l'oxygène ou dans le chlore.

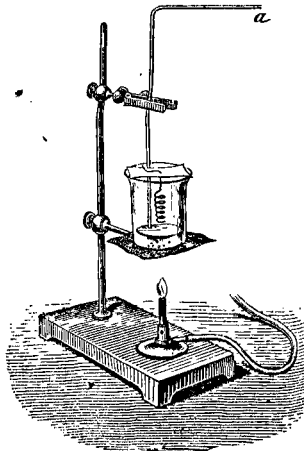
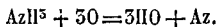


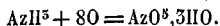
Fig. 155. — Formation d'azotite d'ammoniac.

mélange de 3 vol. d'oxygène avec 4 vol. de gaz ammoniac, une forte détonation avec formation d'eau et d'azote :



Il y a oxydation à la fois de l'hydrogène et de l'azote avec formation d'azotite d'ammoniac, quand on fait arriver un courant rapide d'oxygène (*fig. 133*) dans une dissolution chaude d'ammoniac au-dessus de laquelle est suspendue une spirale de platine. (M. Kraut.)

On a une oxydation plus complète, et production d'acide azotique, quand un mélange de gaz ammoniac et d'oxygène en excès passe sur de la mousse de platine légèrement chauffée. (M. Kuhlmann.)



Pour cela, on fait arriver le gaz oxygène sortant du gazomètre A (*fig. 134*)

⁴ Les fragments de porcelaine dont on remplit le tube ont pour effet de rendre la décomposition complète en portant tout le gaz au rouge; sans cette précaution, la température serait moins élevée dans l'axe du tube que sur ses parois, et une partie du gaz échapperait à l'action de la chaleur.

dans un flacon B, contenant une dissolution concentrée d'ammoniaque. L'oxygène et le gaz ammoniac entraîné se rendent ensemble sur de la mousse de platine chauffée C ; il se dégage des fumées d'acide azotique qui rougissent fortement le papier bleu de tournesol. — La même réaction aurait lieu en présence de la potasse ou de la chaux. (M. Dumas.)

ACTION DU CHLORE. — Le chlore, le brome et l'iode agissent sur le gaz ammoniac avec encore plus d'énergie que l'oxygène. Si on fait pénétrer

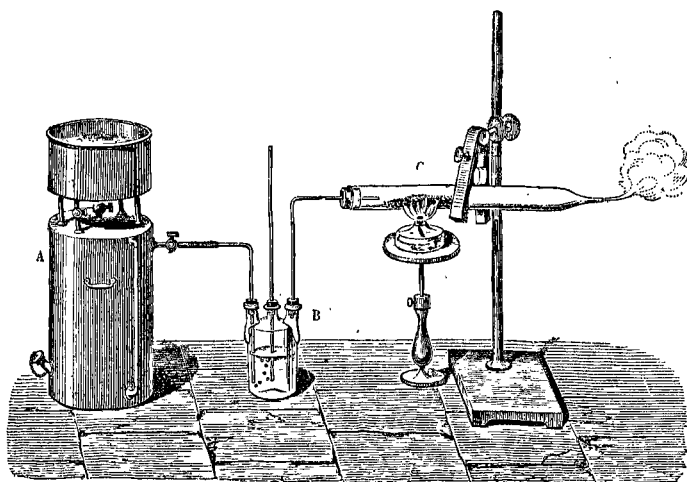
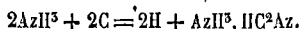


Fig. 154. — Formation d'acide azotique par l'oxygène et le gaz ammoniac, au contact de la mousse de platine. (M. Kuhlmann.)

dans un flacon plein de chlore (fig. 152) un tube effilé par lequel se dégage du gaz ammoniac, le jet s'enflamme spontanément, et il se produit des fumées blanches de sel ammoniac :



ACTION DU CARBONE. — Le charbon chauffé au rouge, dans un tube de porcelaine, décompose un courant de gaz ammoniac, en donnant de l'hydrogène et de l'acide cyanhydrique, qui se combine avec le gaz ammoniac non décomposé pour former du cyanhydrate d'ammoniaque :



MÉTAUX. — Les métaux décomposent le gaz ammoniac en ses éléments, sous l'influence de la chaleur. La réaction se fait d'ordinaire en plaçant le métal, fer, cuivre ou platine, dans un tube de porcelaine, que l'on chauffe au rouge, et à travers lequel on fait passer le courant de gaz ammoniac (fig. 155) ; quand le métal est du platine, il n'est pas altéré ; le fer et le cuivre deviennent cassants. L'azote, mis en liberté, s'est

probablement combiné avec le fer ou le cuivre, pour former des azotures, que la chaleur prolongée a détruits.

PROPRIÉTÉS BASIQUES DE LA DISSOLUTION AMMONIACALE.— La dissolution du gaz ammoniac jouit des propriétés des dissolutions alcalines : elle verdit les violettes, ramène au bleu la teinture rouge de tournesol et neutralise les acides les plus énergiques¹. Cette dissolution dissout le chlorure

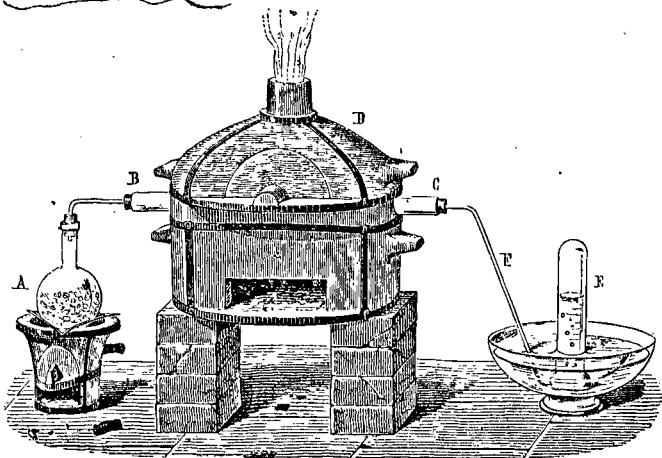


Fig. 135. — Décomposition du gaz ammoniac par la chaleur seule au rouge blanc ou par le fer, le cuivre, le platine ou le charbon au rouge.

d'argent et l'oxyde de cuivre. L'eau céleste s'obtient en versant un excès d'ammoniaque dans une dissolution d'un sel de cuivre : l'oxyde se précipite d'abord, et il se redissout ensuite dans l'excès d'alcali.

Quand on verse de l'ammoniaque sur de la planure de cuivre contenue dans un entonnoir, au contact de l'air, il se produit une double oxydation : celle du cuivre et celle de l'ammoniaque ; on obtient une liqueur bleue qui renferme de l'azotite d'oxyde de cuivre. Elle dissout la cellulose, la soie, etc.

L'ammoniaque est un caustique très-énergique ; elle attaque la peau en produisant une sensation de cuisson, puis une cautérisation profonde. Elle occasionne des ophthalmies toujours dangereuses ; c'est un poison violent, par suite de l'inflammation qu'elle produit sur les muqueuses.

204. Analyse. — Pour faire l'analyse du gaz ammoniac, on décompose 4 vol. de ce gaz dans l'eudiomètre à mercure (fig. 136) par une très-longue série d'étincelles électriques. Le volume devient double, c'est-à-dire égal à 8 vol. ; on ajoute alors 4 vol. d'oxygène et on excite

¹ Les sels ammoniacaux ainsi formés contiennent le gaz ammoniac uni aux éléments de l'eau (AzH^3,HO) ; ils sont isomorphes des sels de potasse ; aussi peut-on les regarder comme des sels formés par l'oxyde du radical AzH^3 , que l'on appelle ammonium ($AzH^3,HO = AzH^4O$).

l'étincelle. Il ne reste après l'explosion que 3 vol. Il a par conséquent disparu 9 vol., dont 6 vol. d'hydrogène et 3 vol. d'oxygène. On en conclut que le résidu contient 1 vol. d'oxygène, ce que l'on vérifie en introduisant un bâton de phosphore qui réduit le résidu à 2 vol. d'azote. Le gaz ammoniac est donc formé de 2 vol. d'azote et de 6 vol. d'hydrogène condensés en 4 vol.

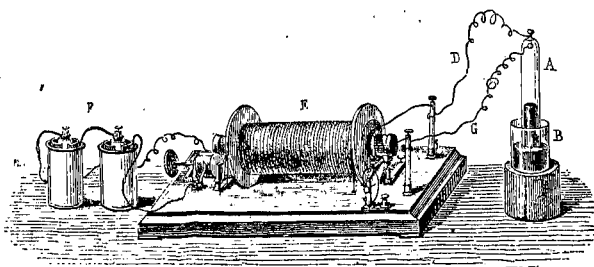


Fig. 136. — Analyse du gaz ammoniac.

205. État naturel de l'ammoniaque. — Une source abondante de gaz ammoniac est la décomposition spontanée des matières organiques (urines, fumiers, débris organiques, immondices, etc.). Il s'en produit aussi dans la décomposition de la houille par la chaleur.

L'eau de l'océan contient de l'ammoniaque libre, qui, se répandant dans l'atmosphère, est entraînée par les vents sur les continents et absorbée par le sol et les végétaux. (M. Boussingault, M. Schloësing.)

Il se forme de l'ammoniaque dans les orages.

On trouve de l'ammoniaque dans le gypse et dans le sel gemme. (M. Dieulafait.)

206. Applications. — L'ammoniaque est un des réactifs les plus employés dans les laboratoires. — Dans l'industrie, on l'utilise pour dissoudre le carmin, développer la couleur de l'orseille ou en aviver d'autres, et pour dégraisser la laine. On l'utilise, en médecine, sous le nom d'*alcali volatil*, contre les piqûres de guêpe, les morsures de vipère, etc.

206 bis. Oxyammoniaque AzH^5O^2 . — Ce corps, découvert par M. Lossen, s'obtient en faisant passer un courant de bioxyde d'azote sur de l'étain arrosé d'acide chlorhydrique; l'hydrogène résultant de l'action de l'étain sur l'acide chlorhydrique se combine avec le bioxyde d'azote $AzO^2 + 3H = AzH^5O^2$. (M. Lossen.) On l'obtient également par l'action de l'acide azotique sur l'étain, ou par l'action de l'azotate d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique sur l'étain. L'acide azotique est, dans ces expériences, réduit par l'hydrogène résultant de l'action de l'étain sur l'acide étendu $AzO^5, HO + 6H = 4HO + AzH^5O^2$. C'est une base énergique; M. Lossen la prépare à l'état de dissolution en traitant par la baryte le sulfate d'oxyammoniaque. On n'a pas encore pu l'obtenir anhydre.

La potasse ajoutée à une solution concentrée d'un sel d'oxyammoniaque donne de l'azote, de l'eau et de l'ammoniaque $3AzH^5O^2 = AzH^5 + 2Az + 6HO$. Cette décomposition de l'oxyammoniaque dégage 57,000 calories.

CHAPITRE V

PHOSPHORE ET SES COMPOSÉS. — ARSENIC

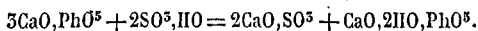
PHOSPHORE

Équiv. en poids = 31.

Équiv. en vol. = 1 vol.

207. Historique. — Le phosphore a été découvert en 1669 par Brandt, alchimiste de Hambourg. Son procédé fut tenu secret ; on sut seulement que le nouveau corps avait été retiré de l'urine. Partant de cette donnée, Kunckel, en Allemagne, et Boyle, en Angleterre, réussirent à le préparer. Enfin, en 1769, Gahn trouva de l'acide phosphorique dans les os, et Scheele indiqua le moyen d'extraction encore suivi de nos jours.

208. Préparation du phosphore. — Les os contiennent environ $\frac{1}{3}$ de matières animales et $\frac{2}{3}$ de matières minérales (phosphate de carbonate de chaux). Par une calcination au contact de l'air, on brûle la matière organique, et il reste des *os blancs*, qui renferment environ 80 pour 100 de phosphate de chaux, et 20 pour 100 de carbonate de chaux, de sable et d'argile. Les os blancs, pulvérisés et tamisés, constituent la *cen dre d'os*. On mélange peu à peu, dans un cuvier doublé de plomb, la cendre d'os avec de l'eau bouillante et de l'acide sulfurique à 50°, tel qu'il sort des chambres de plomb (10 kilogrammes d'os exigent 10 kilogrammes d'acide à 50° et 50 kilogrammes d'eau). L'acide sulfurique s'empare d'abord de la chaux du carbonate, en dégagant de l'acide carbonique, avec une vive effervescence ; il prend ensuite une partie de la chaux du phosphate *tribasique* de chaux, qui se transforme en phosphate *acide*, suivant la réaction :



On agite de temps en temps, puis, au bout de 24 heures, quand toute effervescence a cessé, on laisse reposer pendant 10 heures ; le sulfate de chaux, très peu soluble, s'étant déposé, on décante le phosphate acide de chaux soluble, et on l'évapore lentement dans la bassine G (*fig. 137*) jusqu'à consistance sirupeuse. Pendant l'évaporation, il s'est déposé un peu de sulfate de chaux qui était resté en dissolution ; on a eu soin de s'en débarrasser par filtration ou décantation. On ajoute alors à la masse obtenue $\frac{1}{5}$ de son poids de charbon de bois en poudre, et on chauffe le tout progressivement jusqu'au rouge sombre, dans une chaudière en

fonte; il se dégage, pendant cette opération, de l'eau et de l'acide sulfureux, provenant de l'action du charbon sur l'acide sulfurique en excès.

La masse sèche est concassée et placée dans des cornues de grès qu'on remplit aux trois quarts, et qu'on dispose sur deux rangs, dans un fourneau à double voûte (fig. 157). Les produits de la combustion s'engagent dans la voûte E, où ils échauffent le phosphate acide à évaporer

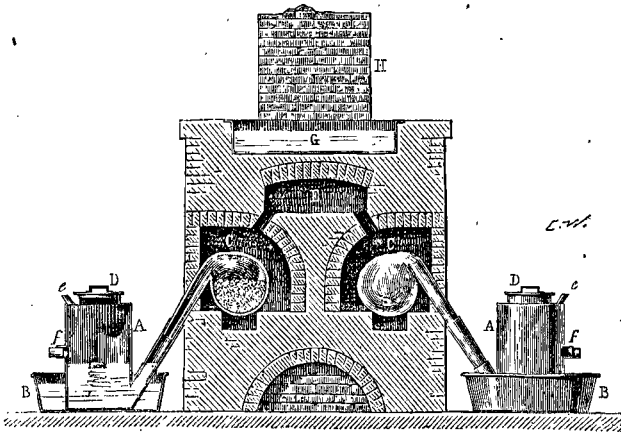
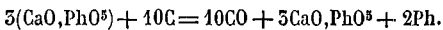


Fig. 157. — Préparation du phosphore.

en G. On chauffe d'abord doucement, puis au rouge vif. Il se dégage de la vapeur d'eau, ainsi que de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, provenant de l'action de l'eau basique sur le charbon; puis un peu de phosphure d'hydrogène, au moment où commence la décomposition de l'acide phosphorique. Le phosphore se condense dans l'eau du récipient A, où s'engage le col de la cornue; les gaz se dégagent par l'ouverture latérale. Cette opération dure environ 60 heures. La décomposition du phosphate acide par le charbon est représentée par la formule :



On obtient industriellement 8 à 9 kilogrammes de phosphore pour 100 kilogrammes d'os calcinés, contenant environ de 16 à 17 pour 100 de phosphore; le rendement théorique serait de 11 kilogrammes.

Si on ajoutait, comme l'a conseillé M. Wöhler, du sable, au mélange de phosphate acide et de charbon, on obtiendrait tout le phosphore du phosphate, parce que la silice chasserait l'acide phosphorique et se combinerait avec la chaux. On pourrait même, dans ce procédé, essayer l'emploi du phosphate tribasique naturel.

209. Épuration et moulage du phosphore. — Le phosphore brut contient du charbon et diverses matières entraînées; pour le purifier, on le fait passer dans une caisse pleine d'eau chaude, à travers une couche

de noir animal; puis on le met dans une peau de chamois, dont on forme un nouet A, et on le force, par pression (fig. 138), à filtrer sous l'eau à 50°. Pour l'avoir en bâtons, on le fait pénétrer par pression ou par aspiration dans des tubes en verre légèrement coniques, qu'on refroidit brusquement: le phosphore se contracte en se solidifiant et sort facilement des tubes.

On peut encore purifier plus complètement le phosphore en le distillant dans une cornue de verre traversée par un courant de gaz hydrogène.

210. Propriétés physiques.

— Le phosphore est un corps solide qui, récemment fondu, est flexible, et peut être rayé par l'ongle, s'il est bien pur; $\frac{4}{1000}$ de soufre le rend dur et cassant à la température ordinaire. Il est incolore ou d'une couleur légèrement ambrée. Son odeur rappelle un peu celle de l'ail, ou (suivant M. Schœnbein) celle de l'ozone. — Sa densité à 10° est 1,83. Il fond à 44°,2. Il présente le phénomène de la surfusion: une fois amené à l'état liquide, il conserve cet état,

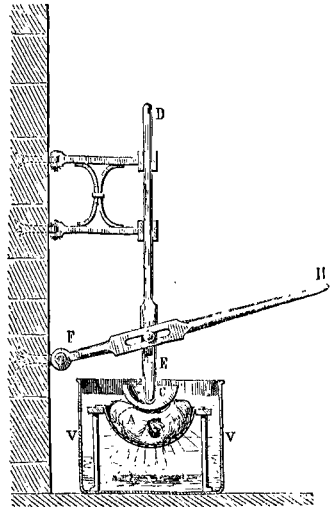


Fig. 138. — Purification du phosphore.

même à la température ordinaire. Au-dessus de 30°, il ne se solidifie de nouveau qu'au contact d'une parcelle de phosphore ordinaire; au-dessous de cette température, il se solidifie par simple agitation. Il cristallise en dodécaèdres rhomboïdaux. Le phosphore bout à 290°; la densité de sa vapeur, prise à 500° par M. Dumas, et à 1040° par MM. li. Sainte-Claire Deville et L. Troost, est constante et égale à 4,35 (1 volume).

Insoluble dans l'eau, il se dissout en petite quantité dans l'alcool et dans l'éther; il est très soluble dans le sulfure de carbone et dans la benzine. On peut obtenir du phosphore très divisé en mettant du phosphore avec de l'eau à 50° environ, dans un flacon que l'on bouche et qu'on agite ensuite jusqu'à ce que l'eau soit refroidie au-dessous de 30° environ.

211. Phosphorescence. — Le phosphore luit dans l'obscurité; c'est ce qui lui a valu son nom (φῶς, lumière; φέρω, je porte). Le phosphore luit toutes les fois qu'il s'oxyde lentement à l'air, et le phénomène cesse dès qu'on fait intervenir un gaz ou une vapeur (bicarbure d'hydrogène ou essence de térébenthine), qui, mêlé à l'air, même en très petite quantité, empêche son oxydation. Suivant Berzélius le phosphore luit dans le vide barométrique, dans l'azote et dans l'hydrogène, pendant tout le temps qu'il y émet des vapeurs.

Cette opinion a été réfutée d'une manière concluante par Schötter. Les expériences récentes de M. Müller et celles de M. Joubert ont démontré qu'il est très difficile d'éliminer complètement l'oxygène qui adhère aux parois du verre ou qui accompagne les gaz au milieu desquels on opère, mais que, cette condition une fois remplie, la phosphorescence n'a lieu ni dans le vide barométrique, ni dans l'azote, ni dans l'hydrogène, ni dans l'acide carbonique, parfaitement purs. Le phosphore peut y être fondu et distillé sans donner lieu à la moindre trace de phosphorescence. Dans l'oxygène pur, à la pression ordinaire, le phosphore ne luit pas aux températures inférieures à 20° environ. A ces basses températures, on détermine la phosphorescence, c'est-à-dire une combustion lente avec dégagement d'une petite quantité de chaleur, en diminuant la pression du gaz oxygène.

212. Modifications du phosphore. — Le phosphore est susceptible de plusieurs modifications auxquelles correspondent des propriétés spéciales.

PHOSPHORE CRISTALLISÉ. — Le phosphore ordinaire, transparent, cristallise en dodécaèdres rhomboïdaux quand on le dissout dans le sulfure de carbone, et qu'on laisse évaporer la dissolution à l'abri de l'air.

Conservé sous l'eau privée d'air, le phosphore fondu et transparent devient opaque, en se recouvrant d'une poussière blanche, formée d'une infinité de cristaux microscopiques.

PHOSPHORE NOIR. — Des traces de mercure (Blondlot) communiquent au phosphore la propriété de devenir noir en se solidifiant.

213. Phosphore rouge. — Le phosphore, exposé longtemps à l'influence directe des rayons solaires ou à l'action de la chaleur, devient rouge. La lumière ne produit cette modification qu'à la surface des bâtons de phosphore; la chaleur, prolongée suffisamment, transforme presque complètement le phosphore ordinaire en phosphore rouge, comme l'a montré M. Schrötter.

Le phosphore rouge obtenu en chauffant le phosphore ordinaire à une température comprise entre 240° et 500° est amorphe; celui que l'on obtient à 580° est cristallisé. (M. Hittorf, MM. Troost et Hautefeuille.)

MM. Troost et Hautefeuille ont mesuré la tension maximum de la vapeur du phosphore et sa tension de transformation pour un certain nombre de températures (voir page 24). Ils ont montré que les propriétés du phosphore rouge varient avec la température à laquelle on le produit: il ne présente les caractères d'une espèce bien définie que lorsqu'il est cristallisé.

La transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Il se produit également du phosphore rouge dans un grand nombre de réactions chimiques où le phosphore se trouve en excès. M. Émile Kopp a constaté sa production dans l'action d'une petite quantité d'iode sur le phosphore dissous dans le sulfure de carbone.

Pour préparer industriellement le phosphore rouge, on remplit de phosphore ordinaire une cornue cylindrique en fonte C (fig. 159), fermée par un couvercle percé d'une ouverture d'où part un tube recourbé E, à robinet, aboutissant dans du mercure v. La cornue est entourée d'un bain de sable B, contenu dans un bain A d'alliage de plomb et d'étain. On chauffe d'abord lentement pour chasser l'air et l'eau; puis, quand tout dégagement de gaz a cessé, on élève peu à peu la température à 240°, où on la maintient pendant dix jours environ. Une petite lampe l reste allumée sous le tube recourbé, de manière à empêcher qu'il ne s'obstrue. Quand on cesse de chauffer, on ferme le robinet, pour que le mercure ne puisse pas pénétrer dans l'appareil.

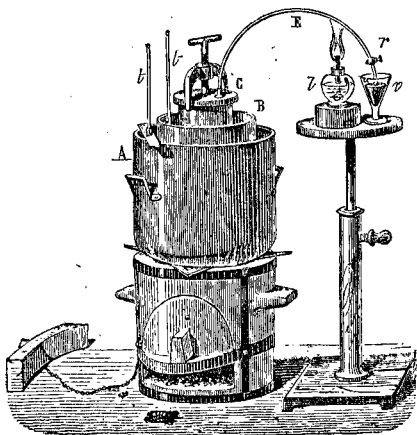


Fig. 159. — Transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge.

Après le refroidissement, on détache le phosphore solide, on le broie, et on enlève le phosphore ordinaire, soit par le sulfure de carbone, qui ne dissout pas le phosphore rouge, soit par une dissolution bouillante de soude caustique, qui n'attaque que le phosphore ordinaire. On lave ensuite le phosphore rouge et on le sèche.

Pour obtenir du phosphore rouge pur, il faut chauffer le phosphore ordinaire, dans un tube de verre que l'on a scellé à la lampe, après y avoir fait le vide; puis, après refroidissement complet, on ouvre le tube et on se débarrasse du phosphore ordinaire, provenant de la condensation de la vapeur, en chauffant à 200° degrés pendant plusieurs heures le tube ouvert et placé dans un tube plus large où l'on a fait le vide.

214. Tableau comparatif des propriétés du phosphore ordinaire et du phosphore rouge.

PHOSPHORE ORDINAIRE.

Couleur ambrée.
Densité = 1,85.
Fond à 44°,5, et présente le phénomène de surfusion.
Cristallise à la température ordinaire.
Soluble dans le sulfure de carbone.
Phosphorescent.
S'oxyde rapidement à l'air ordinaire, inflammable à 60°.
Se combine avec le soufre à 112°.
Attaque les dissolutions alcalines faibles.
Poison violent.

PHOSPHORE ROUGE.

Couleur rouge.
Densité = 1,96 à 2,54.
Ne fond pas, mais se transforme partiellement au-dessus de 200° en phosphore ordinaire.
Cristallise vers 580°.
Insoluble dans le sulfure de carbone.
Non phosphorescent.
S'oxyde très-lentement à l'air.
Inflammable seulement à 260°.
Se combine avec le soufre à 250°.
N'attaque pas les dissolutions alcalines faibles.
Non vénéneux.

215. Propriétés chimiques. — Dans l'air sec, le phosphore se combine lentement avec l'oxygène et forme de l'acide phosphoreux anhydre; à l'air humide, il produit de l'acide phosphoreux avec un peu d'acide phosphorique. Pour cela,

on l'expose dans de petits tubes A effilés à une extrémité et placés les uns à côté des autres, dans un entonnoir qui repose sur un flacon D recouvert d'une cloche (fig. 140). Il se forme en même temps de l'ozone et un peu d'azotite d'ammoniaque. Ce dernier produit constitue, suivant M. Schœnbein, les fumées blanches que l'on aperçoit pendant la formation de l'acide phosphoreux.

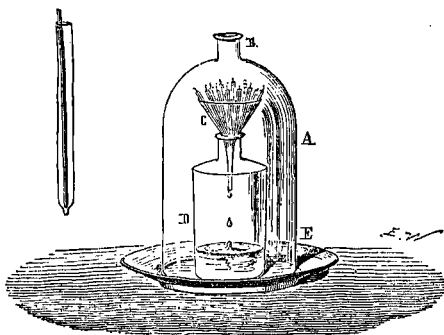


Fig. 140. — Oxydation lente du phosphore à l'air humide

La chaleur dégagée par l'oxydation du phosphore à la température ordinaire est souvent suffisante pour déterminer son inflammation; de là le danger de le manier longtemps avec les mains. L'inflammation est d'ailleurs d'autant plus facile, et par suite plus à redouter, que le phosphore est plus divisé. Un morceau de papier, imprégné d'une dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone, prend feu dès que le liquide s'est évaporé.

Chauffé à 60°, le phosphore s'enflamme à l'air et brûle avec un très grand éclat en donnant de l'acide phosphorique anhydre (fig. 141). Dans l'oxygène pur, à la pression ordinaire, le phosphore ne s'oxyde pas au-dessous de 20°, mais, dès qu'on diminue la pression, il produit de l'acide phosphoreux. Au-dessus de 30°, le phosphore s'enflamme dans l'oxygène et brûle avec un éclat éblouissant en donnant de

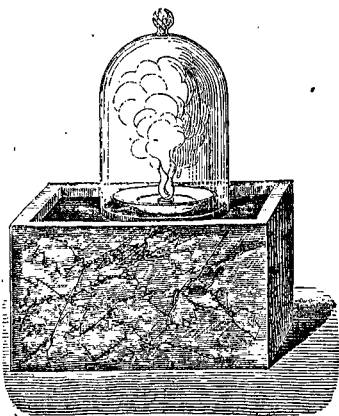


Fig. 141. — Formation d'acide phosphorique anhydre par la combustion du phosphore dans l'air.

l'acide phosphorique. La réaction peut même se faire au milieu de l'eau : le phosphore étant placé au fond du verre, sous l'eau à 50°, on y fait arriver, par un tube effilé (fig. 142), de l'oxygène contenu dans une

vessie, et l'on voit de brillants éclairs sillonner le liquide. Il se forme de l'acide phosphorique qui se dissout dans l'eau, et une partie du phosphore passe à l'état de phosphore rouge, qui flotte en légers flocons au milieu de la liqueur.

ACTION DU CHLORE. — Le phosphore, placé dans une coupole de terre qu'on fait pénétrer dans un flacon plein de chlore (fig. 145), s'enflamme

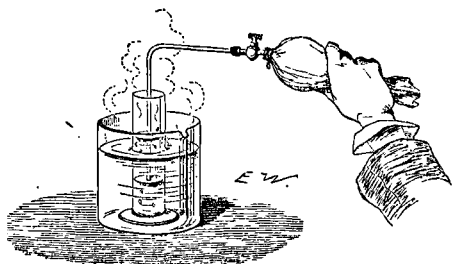


Fig. 142. — Combustion du phosphore sous l'eau.

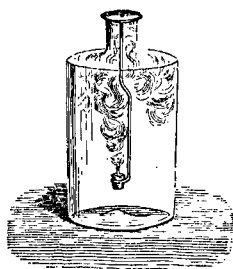


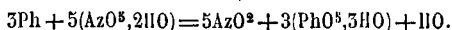
Fig. 143. — Combustion du phosphore dans le chlore.

spontanément; il se forme alors, avec dégagement de chaleur, un protochlorure PhCl^s ou un perchlorure PhCl^6 , suivant que le phosphore ou le chlore sont en excès.

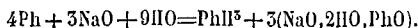
Le brome et l'iode se combinent de même avec le phosphore, en dégageant chaleur et lumière. Une partie du phosphore passe encore à l'état de phosphore rouge.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE. — L'acide azotique concentré est attaqué par le phosphore ordinaire avec une violence capable de déterminer une explosion; il se forme de l'acide phosphorique $\text{PhO}^5, 3\text{H}^0$, en même temps qu'un mélange d'azote et de protoxyde d'azote.

Quand l'acide est étendu, l'action se produit sous l'influence d'une douce chaleur, il se forme de l'acide phosphorique, avec dégagement de bioxyde d'azote :



ACTION DES ALCALIS. — Le phosphore, chauffé dans une dissolution bouillante d'alcali caustique, donne du phosphore d'hydrogène et un hypophosphite alcalin; c'est, ainsi que nous l'avons indiqué, le procédé employé pour enlever le phosphore ordinaire mêlé au phosphore rouge :



EMPOISONNEMENT PAR LE PHOSPHORE. — Le phosphore est excessivement délétère; il agit avec une extrême violence sur le système nerveux et cause la mort; on ne lui connaît pas de contre-poison.

Brûlures. — Pour combattre les brûlures par le phosphore, on lave la plaie avec de l'eau, dans laquelle on a délayé de la magnésie; cette base

sature l'acide provenant de l'oxydation du phosphore et l'empêche de corroder les tissus.

216. État naturel. — Le phosphore existe dans la nature à l'état de phosphate; les principaux phosphates sont ceux de fer, de plomb, de chaux et de magnésie. — Du sol et des engrais, le phosphate de chaux, dissous dans l'eau grâce à la présence de l'acide carbonique, passe dans les plantes, puis de celles-ci aux animaux herbivores, qui le transmettent aux carnivores. On trouve du phosphore dans le système nerveux, dans l'urine et dans la laitance des poissons.

217. Applications. — Le phosphore est principalement employé pour la préparation des allumettes. En France, cette fabrication consomme à elle seule annuellement à peu près 36,000 kilogr. de phosphore ordinaire et 2,000 kilogr. de phosphore amorphe.

Les allumettes ordinaires sont en bois de *tremble* ou de *peuplier blanc*; les allumettes cylindriques sont en bois de pin: ces bois, séchés, sont coupés en bûches courtes, qu'on divise ensuite, dans le sens des fibres, en petits prismes, à l'aide de couteaux mécaniques.

1° ALLUMETTES A PHOSPHORE ORDINAIRE. — Les allumettes, réunies dans des cadres, sont d'abord trempées, sur une longueur de 5 millimètres, dans un bain de soufre fondu et maintenu à environ 125°. Pour les garnir de pâte inflammable, on les pose sur une table de marbre, légèrement chauffée et couverte, sur une épaisseur de 3 millimètres, d'une pâte demi-fluide, ayant la composition suivante :

Phosphore	3
Gomme de Sénégal	3
Bioxyde de plomb.	2
Sable fin et smalt.	2

Les allumettes, ainsi préparées, sont séchées à l'air, puis à l'étuve.

Allumettes sans soufre. — L'odeur désagréable que produit le soufre en brûlant a fait songer à le remplacer par de l'acide stéarique; pour cela, on pose le bout des allumettes sur le fond plat de bassines étamées couvertes d'une couche de 3 à 4 millimètres d'acide stéarique fondu. On garnit ensuite, comme à l'ordinaire, d'une pâte inflammable, qui ne diffère de celle que nous avons précédemment indiquée que parce qu'elle contient du chlorate de potasse. Ce sel, activant la combustion du phosphore, élève assez la température pour déterminer l'inflammation de l'acide stéarique, corps moins facilement combustible que le soufre.

2° ALLUMETTES A PHOSPHORE ROUGE. — Les allumettes à phosphore rouge ont le double avantage d'être enduites d'une pâte non vénéneuse, et de ne s'enflammer que sur un frottoir spécial. On évite ainsi les dangers d'empoisonnement et d'incendie; on fait disparaître en même temps les maladies qu'occasionnent, dans les ateliers, les émanations des pâtes à phosphore ordinaire.

PÂTE DE L'ALLUMETTE.		PÂTE DU FROTTOIR.	
Chlorate de potasse.	100	Phosphore rouge.	100
Sulfure d'antimoine.	40	Sulfure d'antimoine.	80
Colle forte	20	Colle forte.	50

Bien que ces allumettes soit préférables aux allumettes à phosphore ordinaire, elles présentent encore, dans la fabrication même du phosphore rouge, des inconvénients qui ont fait chercher à les remplacer; nous décrirons, à propos du chlorate de potasse (689), la composition de la pâte des allumettes *sans phosphore*.

3° ALLUMETTES-BOUGIES. — On passe des mèches de coton, non tordues, dans un bain de cire fondue, puis dans une filière qui les rend cylindriques. En coupant ces mèches de longueur convenable, on en forme de petites bougies que l'on enduit d'une pâte très facilement inflammable, pour n'avoir pas besoin d'un frottement trop énergique, qui les courberait. Ces bougies ont l'avantage de brûler pendant un temps quatre ou cinq fois plus long que les allumettes ordinaires.

PÂTE PHOSPHORÉE. Les propriétés toxiques du phosphore sont utilisées pour détruire les rats; dans ce but, on forme une pâte avec du phosphore fondu, de la farine et un peu de graisse.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE.

218. Composition. — Le phosphore forme trois composés oxygénés.

L'acide hypophosphoreux.	$\text{PhO}, 5\text{H}_2\text{O}$
L'acide phosphoreux.	$\text{PhO}^3, 5\text{H}_2\text{O}$
L'acide phosphorique	$\text{PhO}^5, 5\text{H}_2\text{O}^4$

219. Acide hypophosphoreux $\text{PhO}, 5\text{H}_2\text{O}$. — L'acide *hypophosphoreux*, découvert par Dulong en 1826, prend naissance quand on chauffe du phosphore avec un alcali ou un sulfure alcalin. Il contient toujours trois équivalents d'eau. C'est un acide monobasique; un seul équivalent d'eau peut être remplacé par un équivalent de base; les deux autres sont partie constituante de l'acide; la formule pourrait s'écrire $\text{PhO}^2\text{H}, 2\text{H}_2\text{O}$ (Würtz).

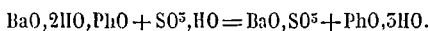
Pour l'obtenir isolé, on commence par faire bouillir du phosphore avec une dissolution de sulfure de baryum; il se produit de l'hypophosphite de baryte, du phosphure d'hydrogène et de l'acide sulfhydrique :



On ajoute ensuite à l'hypophosphite dissous dans l'eau de l'acide sulfurique qui précipite la baryte :

⁴ La formation de ces acides aux dépens du phosphore, de l'oxygène et de l'eau, dégage les quantités de chaleur suivantes :

$\text{Ph} + \text{O} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{PhO}, 5\text{H}_2\text{O}$	solide dégage	57,400 calories
$\text{Ph} + 5\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{PhO}^3, 5\text{H}_2\text{O}$	—	125,100 —
$\text{Ph} + 5\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{PhO}^5, 5\text{H}_2\text{O}$	—	200,000 —
$\text{Ph} + 5\text{O} = \text{PhO}^5$ anhydre	—	181,900 —



L'acide est évaporé dans le vide en présence de l'acide sulfurique.

C'est un liquide visqueux fortement acide; il est très-avide d'oxygène: aussi réduit-il à l'ébullition les sels d'argent et de mercure, en passant à l'état d'acide phosphorique. Avec les sels de cuivre, il y a réduction de l'oxyde et de l'eau avec formation d'un hydrure de cuivre, Cu^2H (Würtz). Chauffé, il se décompose en phosphure d'hydrogène et acide phosphorique:

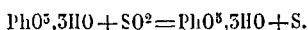


220. Acide phosphoreux. — L'acide *phosphoreux*, découvert par H. Davy, se produit quand le phosphore se trouve exposé à froid à l'action de l'oxygène ou de l'air (**215**); il existe anhydre ou combiné à 3 équiv. d'eau. On le prépare anhydre en faisant passer à froid de l'air sec sur du phosphore, dans un tube de verre; il se présente sous forme de poussière blanche volatile, très avide d'eau et combustible.

On le prépare hydraté en exposant le phosphore à l'air humide, mais il est alors impur (**215**), il contient de l'acide phosphorique. Pour avoir l'acide hydraté pur, on traite par l'eau le protochlorure de phosphore:



L'acide chlorhydrique est chassé par l'ébullition, et l'acide phosphoreux pur cristallise par évaporation lente à froid. Il retient toujours 3 équiv. d'eau, dont deux seulement peuvent être remplacés par des bases: c'est donc un acide bibasique, et sa formule peut s'écrire $\text{Ph}_2\text{O}^4\text{H}, 2\text{H}_2\text{O}$ (Würtz). Comme l'acide précédent, l'acide phosphoreux est très-avide d'oxygène: aussi décompose-t-il les sels d'argent et de mercure, pour passer à l'état d'acide phosphorique. Il réduit l'acide sulfureux avec dépôt de soufre:



Chauffé, il donne du phosphure d'hydrogène et de l'acide phosphorique:



L'acide *phosphorique* existe soit anhydre, soit combiné avec 1, 2 ou 3 équiv. d'eau; nous l'étudierons avec détail.

ACIDE PHOSPHORIQUE (Ph_2O^5)

Équiv. en poids = 12 Équiv. en vol. = »

221. Préparation de l'acide phosphorique anhydre. — On emploie, pour préparer l'acide phosphorique anhydre, un ballon (*fig. 144*) à trois tubulures; par la tubulure supérieure pénètre un tube de porcelaine, au bout duquel est fixé, par des fils métalliques, un petit creuset de porcelaine. Ce creuset est destiné à recevoir le phosphore, qu'on enflamme à l'aide d'une tige de fer chauffée. L'une des tubulures latérales laisse pénétrer l'air desséché par du chlorure de calcium; par l'autre

tubulure sort l'air dépouillé de son oxygène et entraînant de l'acide phosphorique qui va se condenser dans un flacon sec et froid. On débouche, de temps en temps, la partie supérieure du tube de porcelaine, et on y laisse tomber des fragments de phosphore. L'acide phosphorique

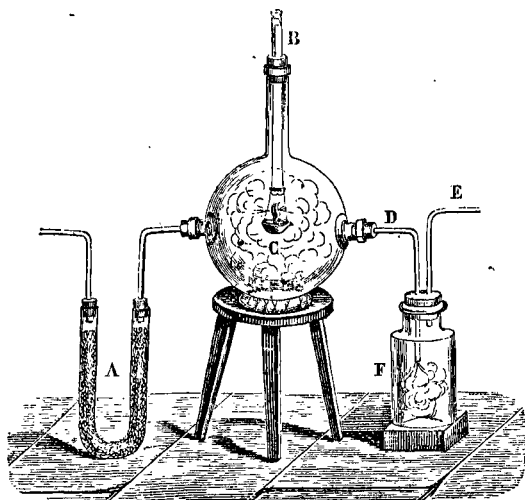


Fig. 144. — Préparation de l'acide phosphorique anhydre.

se dépose sous forme de flocons neigeux, qu'on doit recueillir rapidement et conserver dans des flacons secs et bien bouchés.

222. Propriétés. — L'acide anhydre est blanc, pulvérulent ; il fond au rouge et se volatilise au rouge blanc. C'est un corps qui dégage beaucoup de chaleur en se combinant avec l'eau ; au contact de ce liquide, il produit un sifflement aigu. Une fois hydraté, il n'abandonne plus toute son eau sous l'action de la chaleur ; il en garde toujours au moins un équivalent. Cette action de l'acide phosphorique anhydre sur l'eau le fait employer pour dessécher les gaz.

Chauffé au rouge avec du charbon, il se décompose en donnant du phosphore et de l'oxyde de carbone.

COMBINAISONS DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE AVEC L'EAU.

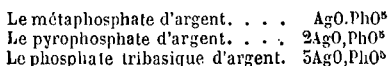
223. Composition. — L'acide phosphorique forme avec l'eau trois composés ; qui ne sont pas seulement des états différents d'hydratation d'un même acide : ce sont, ainsi que l'a montré Graham, trois acides complètement distincts par leurs propriétés et par la composition des sels qu'ils peuvent produire. Ces acides sont :

1° L'acide métaphosphorique $\text{PhO}^{\text{S}}, \text{HO}$, qui est monobasique ;

2° L'acide *pyrophosphorique* $\text{PhO}^5, 2\text{HO}$, qui est *bibasique* ;

3° L'acide *phosphorique ordinaire* $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$, qui est *tribasique*.

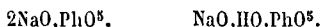
Dans ces différents acides, l'eau joue le rôle de *base* ; chaque équivalent d'eau peut, en effet, être remplacé par un équivalent d'un oxyde métallique ; c'est ainsi qu'avec l'oxyde d'argent ces trois acides forment :



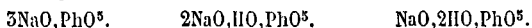
Il arrive souvent que les oxydes métalliques ne déplacent que partiellement l'eau basique. Ainsi, en considérant les combinaisons de ces divers acides avec la soude, nous trouvons les résultats suivants : l'acide métaphosphorique ne donne qu'un métaphosphate de soude :



L'acide pyrophosphorique donne avec la soude deux pyrophosphates :



L'acide phosphorique ordinaire donne trois espèces de sels ¹ :



L'eau *basique* diffère complètement de l'eau de *crystallisation*, que peuvent contenir les phosphates. Ainsi, le phosphate de soude du commerce, qui a pour formule $(2\text{NaO}, \text{PhO}^5 + 24\text{HO})$, chauffé à 200° , perd ses 24 équivalents d'eau de cristallisation, mais il conserve son eau basique, et, quand on le redissout dans l'eau, il reprend toutes ses propriétés ; mis en contact avec une dissolution d'azotate d'argent, il donne un précipité jaune de phosphate tribasique d'argent $3\text{AgO}, \text{PhO}^5$.

Ce même sel, chauffé au rouge, perd l'équivalent d'eau basique ; mais alors ses propriétés ont été complètement changées, il présente tous les caractères des pyrophosphates : dissous dans l'eau, il précipite en blanc les sels d'argent en formant un pyrophosphate $2\text{AgO}, \text{PhO}^5$. Il donne, par évaporation, des cristaux ayant pour formule : $2\text{NaO}, \text{PhO}^5 + 10\text{HO}$.

224. Caractères distinctifs des trois acides. — L'acide métaphosphorique coagule une dissolution d'albumine (blanc d'œuf) ; il donne avec le chlorure de baryum un précipité blanc ; les deux autres acides ne coagulent pas l'albumine, et ne donnent pas de précipité avec les sels de baryte, le phosphate de baryte étant soluble dans les acides.

Pour distinguer l'un de l'autre ces deux derniers acides, on les traite par une dissolution d'azotate d'argent, après les avoir préalablement neutralisés ; l'acide pyrophosphorique donne alors un précipité blanc

¹ Les trois équivalents de soude qui interviennent successivement ne dégagent pas à même quantité de chaleur, en se combinant à l'acide phosphorique. Le premier équivalent dégage autant de chaleur qu'en s'unissant aux acides monobasiques les plus énergiques ; le deuxième équivalent en dégage seulement autant qu'en se combinant aux acides faibles comme l'acide borique ; le troisième équivalent n'en dégage qu'une quantité encore moindre, comparable à celle qu'il dégagerait en réagissant sur l'acide phénique ou sur les alcools. (M. Berthelot.)

de pyrophosphate d'argent; l'acide phosphorique ordinaire produit un précipité jaune de phosphate tribasique.

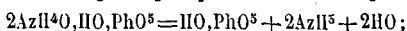
Si on n'avait pas eu la précaution de neutraliser préalablement l'acide phosphorique par un alcali, on n'aurait pas eu de précipité: les phosphates d'argent, étant solubles dans les acides, seraient restés en dissolution dans l'acide azotique devenu libre.

225. Acide métaphosphorique. — On prépare cet acide :

1° En mettant l'acide anhydre en contact avec un excès d'eau à froid;

2° En chauffant au rouge l'acide phosphorique ordinaire $\text{PhO}^3, 5\text{H}_2\text{O}$, qui, se décomposant à cette température, perd deux équivalents d'eau basique, et se change en acide métaphosphorique;

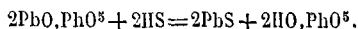
3° En calcinant au rouge le phosphate d'ammoniaque du commerce :



4° En décomposant par l'acide sulfhydrique le métaphosphate de plomb¹.

L'acide métaphosphorique est incolore, incristallisable; il a l'aspect vitreux. Il se volatilise au rouge blanc; il est très soluble dans l'eau. Abandonné longtemps au contact d'un excès d'eau, il se transforme peu à peu en acide pyrophosphorique, puis en acide phosphorique ordinaire. Cette dernière transformation se produit en quelques minutes, quand on fait bouillir de l'acide métaphosphorique avec un excès d'eau.

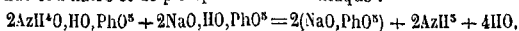
226. Acide pyrophosphorique. — Pour préparer l'acide pyrophosphorique, on décompose, par un courant d'acide sulfhydrique, le pyrophosphate de plomb² insoluble, mis en suspension dans l'eau :



L'acide ainsi obtenu cristallise par évaporation, quoique difficilement (M. Péligot). Chauffé au rouge sombre, il perd un équivalent d'eau. Dans l'eau bouillante, il se transforme rapidement en acide phosphorique ordinaire. Il subit la même transformation, mais lentement, dans l'eau froide.

227. Acide phosphorique ordinaire. — On prépare l'acide phosphorique ordinaire en chauffant dans une cornue de verre (fig. 145) du phosphore, avec quinze fois son poids d'acide azotique à 20° Baumé. Il se produit de l'acide phosphorique, qui reste dans la cornue, et du bioxyde d'azote, qui, en se dégageant, entraîne un peu d'acide azotique. Ce dernier se condense dans le ballon refroidi; on le reverse de temps en temps dans la cornue. On chauffe ainsi jusqu'à ce que tout le phosphore ait disparu, et on évapore ensuite le produit pour chasser l'excès

¹ Ce métaphosphate de plomb s'obtient en calcinant équivalents égaux de phosphate de soude ordinaire et de phosphate d'ammoniaque :



On redissout le sel et on le traite par l'acétate de plomb.

² Pour obtenir le pyrophosphate de plomb, on calcine au rouge le phosphate de soude du commerce ($2\text{NaO}, \text{H}_2\text{O}, \text{PhO}^3 + 2\text{H}_2\text{O}$), puis on redissout le pyrophosphate formé $2\text{NaO}, \text{PhO}^3$, et on le traite par l'acétate de plomb; il se forme de l'acétate de soude soluble et du pyrophosphate de plomb insoluble.

d'acide azotique. Il ne faut pas dépasser 200°, pour éviter la décomposition de l'acide, qui, à une température plus élevée, perdrait de l'eau basique, et passerait partiellement à l'état d'acide pyrophosphorique.

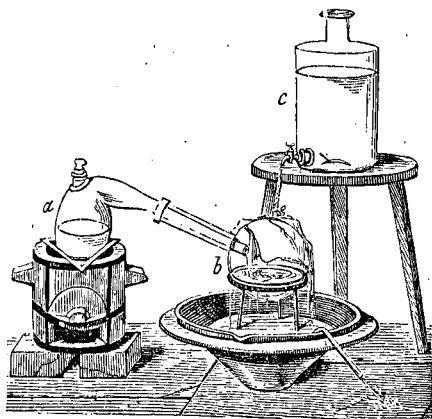
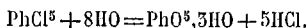


Fig. 145. — Préparation de l'acide phosphorique ordinaire.

L'acide phosphorique trihydraté prend aussi naissance dans l'action du perchlorure de phosphore sur l'eau :



Il suffit d'évaporer, pour chasser l'acide chlorhydrique.

L'acide phosphorique ordinaire cristallise en prismes droits à base rhombe; il fond à 41°75 (Berthelot); au rouge, il perd deux équivalents d'eau et devient vitreux (226.)

228. Détermination de la composition des divers acides phosphoriques. — Pour déterminer la quantité d'eau contenue dans un acide phosphorique hydraté, on en chauffe un poids connu, avec un excès d'oxyde de plomb. L'augmentation de poids de l'oxyde donne le poids de l'acide anhydre; le poids de l'eau s'obtient par différence.

Pour obtenir la composition de l'acide anhydre, M. Schrœter fait passer un courant d'oxygène sur un poids connu de phosphore rouge chauffé; il constate, en pesant l'acide phosphorique formé, que 31 gr. de phosphore donnent 71 gr. d'acide phosphorique anhydre.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU PHOSPHORE

229. Composition. Caractères. — Le phosphore forme avec l'hydrogène trois composés :

Un phosphore gazeux.	PhH^5
Un phosphore liquide.	PhH^2
Un phosphore solide.	Ph^3H

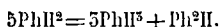
Les phosphures d'hydrogène sont très-combustibles, ils brûlent avec une flamme brillante en donnant de l'acide phosphorique et de l'eau.

Le *phosphure gazeux* pur PhH^3 s'enflamme de lui-même à 100° au contact de l'air. Quand il est mélangé avec des vapeurs de phosphure liquide, il s'enflamme spontanément à la température ordinaire.

Le *phosphure liquide* se produit dans la plupart des réactions qui donnent naissance au phosphure gazeux.

C'est un liquide spontanément inflammable; sa vapeur communique cette propriété au phosphore gazeux d'hydrogène.

Le phosphure liquide se dédouble sous l'influence de la lumière diffuse en phosphure solide et phosphure gazeux :



Le *phosphure solide* Ph^2H qui se produit dans cette réaction, est une poudre jaune inflammable à 160° .

PHOSPHURE GAZEUX D'HYDROGÈNE (PhH^3)

Équiv. en poids = 54. Équiv. en vol. = 4.

230. Historique. — Le phosphure gazeux d'hydrogène a été découvert par Gengembre en 1793. Ce chimiste l'obtenait en faisant bouillir du phosphore avec une dissolution de potasse. On le prépare aujourd'hui par plusieurs procédés, dont les uns le donnent pur et par suite inflammable seulement à 100° , les autres le donnent mêlé à des vapeurs de phosphure liquide et par suite inflammable à la température ordinaire.

231. Préparation du phosphure spontanément inflammable.

¹ Ces trois phosphures peuvent s'obtenir à l'aide du même composé, le phosphure de calcium qui se prépare de la manière suivante :

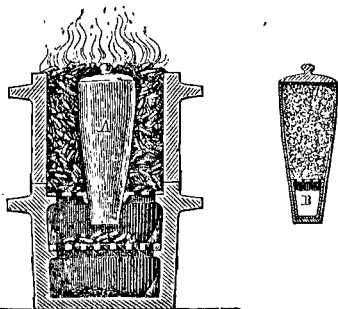


Fig. 146. — Préparation du phosphure de calcium.

Dans les laboratoires, on met au fond d'un tube recourbé un bâton de phosphore sec; puis on remplit la partie horizontale avec des fragments de chaux vive, on chauffe cette partie au rouge sur une grille, puis on fait distiller le phosphore qui, en réagissant sur la chaux, la transforme en phosphure de calcium et phosphate de chaux avec excès de chaux.

M. Paul Thénard prépare en grand ce phosphure, en mettant le phosphore au fond B d'un creuset (fig. 146) dont la partie inférieure, traversant la grille d'un fourneau, descend dans le cendrier. La partie supérieure du creuset est garnie de bâtons de chaux vive (craie calcinée); on remplit le fourneau de charbons noirs que l'on allume à l'aide de charbons

rouges placés à la partie supérieure. Quand toute la chaux est chauffée au rouge, on fait distiller le phosphore à l'aide de quelques charbons placés dans le cendrier. Le phosphure ainsi obtenu est rouge brun.

— 1° On fait, avec de la chaux éteinte et un peu d'eau, des boulettes; au centre desquelles on introduit un fragment de phosphore. Ces boulettes sont mises dans un petit ballon (*fig. 147*) qu'on achève de remplir avec de la chaux éteinte, afin qu'il y reste le moins d'air possible; on adapte

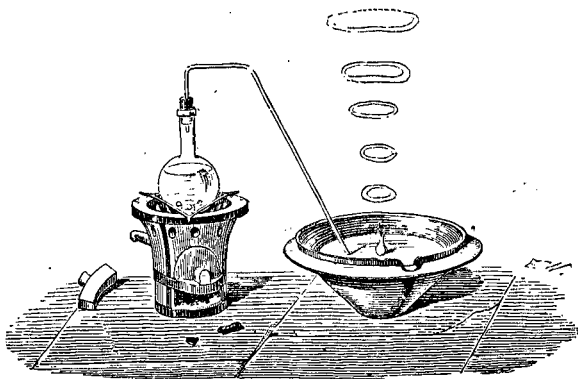
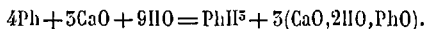


Fig. 147. — Préparation du phosphore d'hydrogène spontanément inflammable.

ensuite un tube à dégagement, et on chauffe lentement. Les premières bulles s'enflamment dans le ballon. On attend que l'inflammation ne se produise plus qu'à l'extrémité du tube abducteur; on plonge ensuite celui-ci dans l'eau, et on recueille le gaz dans des éprouvettes. La réaction qui produit le phosphore gazeux est la suivante :



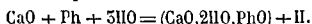
Le gaz ainsi obtenu est spontanément inflammable, parce qu'il contient de la vapeur de phosphore liquide, produit par la réaction :



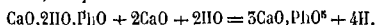
2° On peut chauffer doucement, dans un ballon, une dissolution de potasse caustique avec un excès de phosphore; la réaction est analogue à celle que produit la chaux, et l'expérience se conduit de même; mais le gaz qui se dégage contient beaucoup d'hydrogène libre (65 pour 100).

3° On obtient encore du gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable, en décomposant par l'eau le phosphure de calcium Ca^2Ph , que l'on prépare mélangé avec de la chaux et du phosphate de chaux,

¹ Il y a de plus, dans le gaz, de l'hydrogène libre provenant d'une troisième réaction du phosphure sur l'eau en présence de la chaux :



L'hydrogène résulte encore de la décomposition de l'hypophosphite de chaux, sous l'influence de la chaleur, en présence d'un excès de chaux :



Aussi la quantité d'hydrogène libre augmente-t-elle vers la fin de l'opération.

en faisant passer du phosphore en vapeur sur de la chaux vive chauffée au rouge (§ 229, note). Ce phosphore de calcium, projeté dans l'eau, donne du phosphore d'hydrogène gazeux mêlé de vapeurs de phosphore liquide et de gaz hydrogène libre¹; il se forme en même temps de l'hypophosphite de chaux. La réaction peut se faire dans un verre (fig. 148);

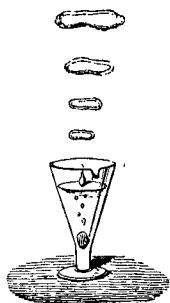


Fig. 148. — Décomposition du phosphore de calcium.

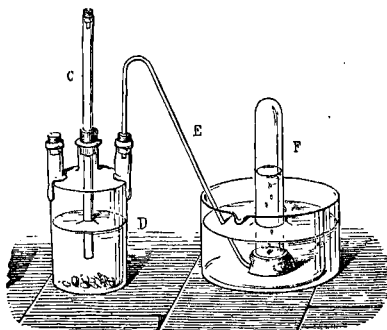
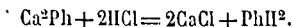


Fig. 149. — Préparation du phosphore non spontanément inflammable.

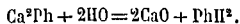
dès que le phosphore est plongé dans l'eau, on voit des bulles se dégager et venir s'enflammer à la surface du liquide.

232. Préparation du phosphore gazeux non spontanément inflammable. — 1° Quand on veut avoir du gaz phosphore d'hydrogène non spontanément inflammable, on décompose le phosphore de calcium, non plus par l'eau, mais par l'acide chlorhydrique. Cette réaction se fait dans un flacon (fig. 149) contenant de l'acide chlorhydrique étendu, et muni à sa tubulure centrale d'un gros tube, par lequel on laisse tomber des fragments de phosphore de calcium. Un tube à dégagement conduit le gaz dans un flacon laveur contenant de l'acide chlorhydrique; le gaz se rend ensuite sur la cuve à eau. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique il se forme du chlorure de calcium et du phosphore liquide, suivant la formule :

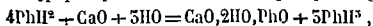


Mais, au contact de l'excès d'acide chlorhydrique, le phosphore liquide se dédouble en phosphore gazeux qui se dégage, et en phosphore solide qui reste dans le flacon :

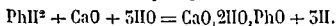
¹ Le phosphore de calcium, au contact de l'eau, donne d'abord de la chaux et du phosphore liquide :



Mais le phosphore liquide se décompose, au contact de l'eau et de la chaux, en grande partie en donnant de l'hypophosphite de chaux et du phosphore gazeux :



ou de l'hypophosphite de chaux et de l'hydrogène :

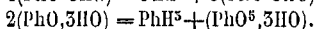
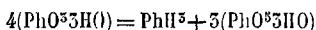




L'appareil doit avoir été privé d'air par un courant d'acide carbonique avant l'introduction des fragments de phosphure de calcium. Si on oubliait cette précaution, il se formerait dans le flacon un mélange détonant qui, s'enflammant par le contact d'une trace de vapeur de phosphure liquide non décomposé, déterminerait la rupture du flacon avec explosion.

Le gaz obtenu par ce procédé est encore mêlé d'hydrogène.

2° On obtient du gaz phosphure d'hydrogène plus pur, en décomposant par la chaleur, soit l'acide phosphoreux, soit l'acide hypophosphoreux, par les réactions suivantes, déjà indiquées aux §§ 220 et 221 :



La réaction se fait en chauffant très lentement les dissolutions de ces acides dans un petit ballon de verre dont le col est fermé par un bouchon que traverse un tube abducteur se rendant sur la cuve à eau⁴.

233. Propriétés physiques. — Le phosphure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur alliagée. Sa densité est 1,585; par suite, un litre de ce gaz pèse 1^{er},540. L'eau en dissout $\frac{1}{8}$ de son volume. Il est plus soluble dans l'alcool.

234. Propriétés chimiques. — Ce gaz n'est inflammable à l'air qu'à la température de 100°, quand il est pur. Il s'enflamme spontanément à la température ordinaire, quand il contient un peu de vapeur de phosphure liquide; il donne alors (*fig.* 147) des couronnes de fumées blanches d'acide phosphorique: $\text{PhH}^5 + 80 = \text{PhO}^5, 3\text{HO}$.

Quand on fait passer quelques bulles de phosphure spontanément inflammable dans un flacon d'oxygène, elles y brûlent avec une flamme éblouissante.

Le gaz, spontanément inflammable à la température ordinaire, perd avec le temps cette propriété, par suite de la décomposition du phosphure liquide (229); des traces d'huile de naphte ou d'acide chlorhydrique déterminent immédiatement ce dédoublement.

⁴ L'hydrogène phosphoré obtenu par l'action du phosphore sur la potasse contient au plus 40 pour 100 de phosphure; il n'en contient souvent que 15 à 20 pour 100.

Le gaz obtenu par le phosphure de calcium est plus pur; il peut ne contenir que 7 pour 100 d'hydrogène.

La décomposition des acides phosphoreux ou hypophosphoreux fournit un gaz plus pur: il contient cependant encore, vers la fin de l'opération, 6 pour 100 d'hydrogène.

Le meilleur procédé de préparation de l'hydrogène phosphoré pur consiste à décomposer l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré (PhH^3, HI) par l'eau et les alcalis. (Hofmann.) Ce corps mis dans un ballon avec du verre pilé donne PhH^5 quand on y ajoute goutte à goutte une solution de potasse.

Pour préparer l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré PhH^3, HI , on dissout d'abord 100 grammes de phosphore, puis avec précaution 150 grammes d'iode, dans du sulfure de carbone; on ajoute ensuite peu à peu 50 grammes d'eau. L'iodhydrate d'hydrogène phosphoré se sublime sur les parties froides; on active la distillation en chauffant le sulfure de carbone.

CHLORE. — Le chlore décompose le phosphore d'hydrogène avec chaleur et lumière. Chaque bulle de chlore, introduite dans une éprouvette de phosphore d'hydrogène, y produit une explosion; l'expérience ne peut donc être faite qu'avec de grandes précautions. On obtient cette décomposition, avec lumière et sans danger, de la manière suivante :

Dans un flacon B à deux tubulures (fig. 150), rempli aux $\frac{2}{3}$ d'eau saturée

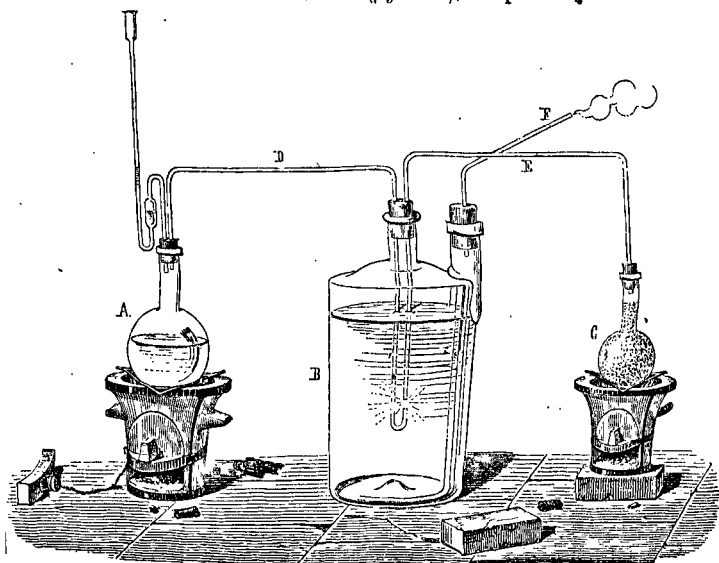


Fig. 150. — Action du chlore sur le phosphore d'hydrogène.

de chlore, on fait arriver un courant de chlore par un tube D, recourbé à son extrémité. Au-dessus de cette extrémité débouche un autre tube par lequel arrive l'hydrogène phosphoré sortant du ballon C. Les deux gaz réagissent avec une vive lumière au milieu de l'eau; les gaz en excès s'échappent par F.

Le phosphore d'hydrogène est absorbé par les sels de cuivre, qu'il réduit avec formation d'eau et de phosphure de cuivre. Cette propriété permet de reconnaître la présence de l'hydrogène libre, car le sulfate de cuivre, mis en contact avec le mélange de ces deux gaz, absorbe le phosphore et laisse l'hydrogène. Le chlorure de chaux agit de même.

235. Analogie du phosphore gazeux et du gaz ammoniac. —

Le phosphore gazeux d'hydrogène se combine avec l'acide iodhydrique à volumes égaux, pour former de beaux cristaux cubiques d'iodhydrate de phosphore d'hydrogène PhH^3, HI , analogues à l'iodhydrate d'ammoniaque AzH^3, HI . Ce gaz se comportant ici et vis-à-vis des chlorures d'étain, d'antimoine ou de titane, comme l'ammoniaque, on a été conduit à admettre

pour ces deux corps des formules analogues; la formule du phosphure d'hydrogène PhH^3 correspond à 4 vol., comme celle du gaz ammoniac.

236. Analyse. — On constate que ce corps est formé de 6 vol. d'hydrogène et de 1 vol. de vapeur de phosphore condensés en 4 vol.; en effet, si l'on chauffe du cuivre métallique dans une cloche courbe (*fig. 151*) contenant 4 vol. de phosphure gazeux, on voit le volume augmenter et devenir égal à 6 vol.

Or, si de la densité du phosphure gazeux.	1,184
On retranche 1 1/2 fois la densité de l'hydrogène.	0,105
	1,081
Il reste 1/4 de la densité de vapeur du phosphore.	1,081

Un volume de phosphure est donc formé de $\frac{3}{2}$ vol. d'hydrogène et de $\frac{1}{2}$ vol. de vapeur de phosphore, et, par conséquent, 4 vol. de phosphure sont formés de 6 vol. d'hydrogène et de 1 vol. de vapeur de phosphore.

En faisant passer une série d'étincelles dans du gaz phosphure d'hydrogène pur, on voit se produire des nuages de phosphore et, au bout de cinq minutes, la décomposition est complète: 4 vol. de phosphure ont fourni 6 vol. d'hydrogène.

Le phosphure d'hydrogène se produit dans la décomposition des matières organiques qui contiennent un peu de phosphore, comme le tissu nerveux et la laitance des carpes.



Fig. 151. — Analyse du phosphure gazeux d'hydrogène.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE LIQUIDE (PH_3 ou Ph^2H^4)

Le phosphure d'hydrogène liquide a été obtenu pour la première fois par M. Paul Thénard, qui en a étudié les principales propriétés.

237. Préparation. — Pour le préparer, on emploie un flacon A à trois tubulures (*fig. 152*), rempli aux deux tiers d'eau maintenue à la température de 50° environ à l'aide d'un bain-marie B; l'une des tubulures latérales porte le tube à dégagement G, H, dont l'extrémité libre H, présente plusieurs renflements, et dont la partie moyenne F recourbée est refroidie par un mélange de glace et de sel marin. L'autre tubulure latérale est traversée par un tube E qui plonge dans l'eau et par lequel les gaz se dégagent quand le premier tube se bouche. Il sert, avant le commencement de l'expérience, pour faire passer un courant d'acide carbonique qui chasse l'air du flacon et prévient ainsi les explosions qui produiraient les premières bulles de gaz s'enflammant dans l'air du flacon. La tubulure centrale porte un large tube droit ouvert aux deux bouts et par lequel on introduit rapidement des morceaux de phosphure d'

calcium, en refermant chaque fois l'ouverture supérieure. L'opération ne doit pas durer plus de 20 minutes. Au commencement de l'expérience, on maintient l'extrémité C bouchée; le phosphore gazeux qui se produit chasse l'acide carbonique par E; quand l'appareil est bien purgé, on

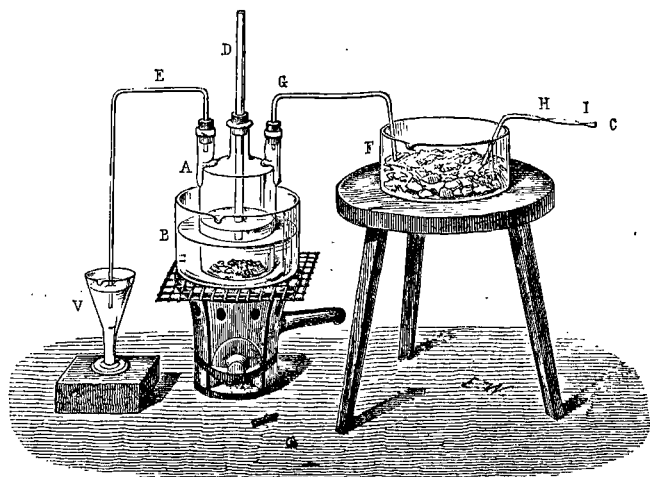


Fig. 152. — Préparation du phosphure d'hydrogène liquide

débouche C; le gaz traverse alors le tube GC, et la plus grande partie de la vapeur de phosphore liquide se condense dans la partie refroidie; en même temps, la vapeur d'eau entraînée se solidifie et finit par obstruer le tube. On en est averti quand les gaz se dégagent par l'autre tube E. On ferme alors à la lampe l'extrémité C, puis on sépare le tube du flacon, en fermant avec de la cire l'extrémité ouverte. On fait couler le phosphore liquide vers l'extrémité C, et on ferme à la lampe la partie effilée.

La préparation doit se faire dans une chambre aussi obscure que possible, le phosphore liquide étant décomposable par la lumière.

238. Propriétés. — Le phosphore liquide d'hydrogène est incolore; il ne se solidifie pas à -20° ; il se décompose rapidement à $+50^{\circ}$. Il est insoluble dans l'eau.

Il se décompose lentement, même à l'abri de la lumière. Cette décomposition est très-rapide à la lumière solaire; il se dédouble alors en phosphore gazeux et en phosphore solide :



Le même dédoublement se produit sous l'influence de l'acide chlorhydrique, de l'essence de térébenthine et des corps solides pulvérulents.

Le phosphore liquide s'enflamme spontanément au contact de l'air, et brûle alors avec une flamme très-brillante. Des traces de la vapeur de ce

corps suffisent pour rendre spontanément inflammable un gaz combustible quelconque, comme le phosphure gazeux d'hydrogène, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le cyanogène et le gaz oléfiant, parce qu'en brûlant la vapeur du phosphure détermine l'inflammation du gaz combustible.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE (Ph²H)

239. Préparation. — Ce composé, étudié par M. Le Verrier, s'obtient en faisant arriver le phosphure gazeux spontanément inflammable au fond d'un verre contenant du mercure, au-dessus duquel on verse de l'acide chlorhydrique. Le gaz, traversant le mercure, se trouve au contact de l'acide chlorhydrique, qui dédouble les vapeurs de phosphure liquide en phosphure gazeux et phosphure solide. Le mercure empêche l'extrémité du tube abducteur d'être obstruée par le phosphure solide.

Le phosphure solide s'obtient encore en abandonnant à la lumière les éprouvettes qui contiennent le phosphure gazeux spontanément inflammable.

240. Propriétés. — Le phosphure solide est une poudre jaune, insoluble dans l'eau, décomposable à la température de 180°. Il s'enflamme vers 160° au contact de l'air. La lumière paraît le décomposer lentement en hydrogène et phosphore rouge. Au contact des alcalis, il donne du phosphure gazeux et un hypophosphite.

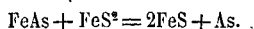
ARSENIC (As)

Équiv. en poids = 75. Équiv. en vol. = 1 vol.

Un résumé succinct des propriétés de l'arsenic et de ses principaux composés nous montrera les analogies que ce corps présente avec le phosphore.

241. État naturel. — L'arsenic existe quelquefois à l'état natif, comme à Sainte-Marie-aux-Mines (Haut-Rhin); on le trouve plus généralement combiné au soufre (réalgar AsS², orpiment AsS³), ou avec les métaux (arséniures et sulfo-arséniures de fer, de nickel ou de cobalt). On a constaté sa présence dans certaines eaux minérales, comme celle du mont Dore.

242. Extraction. — On extrait généralement l'arsenic du mispickel (FeAs + FeS²). Ce corps, chauffé dans des cornues cylindriques, donne du sulfure de fer qui reste dans la cornue, et de l'arsenic qui se volatilise et vient se déposer dans les cylindres supérieurs. On facilite le départ de l'arsenic en ajoutant un peu de fonte. L'arsenic brut ainsi obtenu est purifié par une distillation avec un peu de charbon :



243. Propriétés physiques. — L'arsenic est un corps solide, cassant, gris de fer et doué d'un éclat métallique. Sa densité est 5,7. Chauffé dans une cornue de verre, il se sublime vers 300° sans fondre. Sa vapeur se condense sur les parois supérieures de la cornue en rhomboèdres. On l'obtient fondu en un liquide transparent, en le chauffant dans un tube de verre scellé à la lampe, et dont la partie inférieure est entourée d'un canon de pistolet pour

empêcher la déformation du verre sous l'influence de la pression due aux vapeurs d'arsenic. La densité de la vapeur prise à 564° (Mitscherlich) et à 860° (H. Deville et L. Troost) est 10,37; elle correspond à 1 vol.

244. Propriétés chimiques. — L'arsenic se ternit à l'air et se couvre d'une poussière noire qu'on peut enlever en le trempant dans de l'eau de chlore.

Projeté sur des charbons, il se volatilise avec une forte odeur d'ail, et sa vapeur s'oxyde en passant à l'état d'acide arsénieux AsO^3 .

Chauffé dans l'oxygène raréfié, il devient phosphorescent; à une température plus élevée il brûle avec une flamme verdâtre.

Projeté en poudre dans un flacon de chlore, il brûle avec une flamme blanche, en formant du chlorure d'arsenic AsCl^3 . Le brome et l'iode agissent de même. Il se combine également avec le soufre et les métaux. L'arsenic, chauffé dans une cornue avec de l'acide azotique, s'oxyde et se change en acide arsénique; cette réaction est analogue à celle que présente le phosphore dans les mêmes circonstances.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ARSENIC

Acide arsénieux AsO^3 correspondant à l'acide phosphoreux PhO^3 .
Acide arsénique AsO^5 — phosphorique PhO^5 .

ACIDE ARSÉNIEUX (AsO^3)

Équiv. en poids = 99. Équiv. en vol. = 1 vol.

245. Extraction. — On obtient l'acide arsénieux par le grillage des sulfarséniures de nickel ou de cobalt. Ces minerais, chauffés dans un moufle en terre réfractaire *a*, fig. 155, légèrement incliné, subissent l'action oxydante

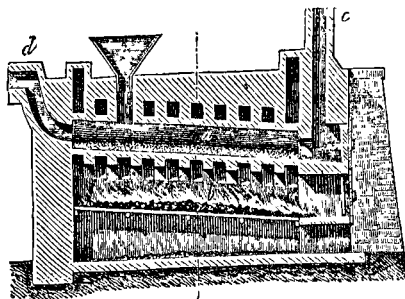


Fig. 155. — Grillage des minerais arsénifères.

d'un courant d'air qui entraîne l'acide arsénieux au fur et à mesure qu'il se produit; cet acide va, par le conduit *d*, se déposer dans des chambres froides.

L'acide est purifié par une nouvelle distillation dans un cylindre de fonte.

246. Propriétés physiques. — L'acide arsénieux est solide, blanc, sans odeur, d'une très-faible saveur âcre, excitant la salivation. On peut le fondre en le chauffant dans un tube

scellé à la lampe. Chauffé dans un tube ouvert, il se volatilise, sans fondre, au rouge sombre. La densité de sa vapeur est 13,85, elle correspond à 1 vol.

Condensé au moment de sa préparation sur une paroi très-chaude, l'acide arsénieux se solidifie en masse diaphane *vitreuse* (ressemblant à du verre).

ACIDE VITREUX. — L'acide vitreux, amorphe et diaphane, a pour densité 5,758;

⁴ La combinaison $\text{As} + \text{O}^3 = \text{AsO}^3$ dégage 77,500 calories
— $\text{As} + \text{O}^5 = \text{AsO}^5$ — 109,700 —

il se dissout dans 25 fois son poids d'eau à 15°. Abandonné à lui-même, il devient peu à peu cristallin et opaque en perdant de la chaleur. Les cristaux microscopiques enchevêtrés interceptent le passage de la lumière, et donnent à la masse l'aspect de la porcelaine. On donne à cette nouvelle modification le nom d'*acide porcelanique*. Cette transformation, très-lente, se fait de la surface au centre : aussi, quand on casse un fragment d'acide porcelanique, on trouve souvent au milieu une partie encore vitreuse.

ACIDE PORCELANIQUE. — L'acide porcelanique (cristallisé) a pour densité 3,699 ; il se dissout dans 80 fois son poids d'eau à 15°. Chauffé à une température voisine du rouge sombre, il se transforme en acide vitreux (amorphe) en absorbant de la chaleur.

La dissolution, saturée d'acide vitreux, laisse peu à peu déposer de l'acide cristallisé. Il y a donc au milieu de l'eau, comme dans l'air, transformation lente de l'acide vitreux en acide cristallisé.

La lenteur de la transformation dans l'eau et dans l'air ne permet pas de constater le dégagement de chaleur ; mais ce dégagement devient sensible lorsque la transformation se fait rapidement dans l'acide chlorhydrique, qui, comme l'eau, dissout plus d'acide vitreux que d'acide cristallisé. Si on abandonne au refroidissement une dissolution bouillante d'acide vitreux dans l'acide chlorhydrique, il se dépose peu à peu des cristaux d'acide opaque, et le dégagement de chaleur qui accompagne leur formation est indiqué par une vive lumière.

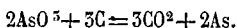
DIMORPHISME. — L'acide arsénieux peut cristalliser sous deux formes incompatibles : il est donc dimorphe.

Acide octaédrique. — Lorsque l'acide arsénieux cristallise à la température ordinaire, soit par la condensation de la vapeur sur une paroi froide, soit par évaporation ou refroidissement de sa dissolution dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique, il prend la forme d'octaèdres réguliers.

Acide prismatique. — Il se solidifie en prismes droits à base rhombe, quand la cristallisation a lieu vers 250°, par condensation de sa vapeur sur une paroi chaude. Une solution concentrée d'acide arsénieux, faite en vase clos vers 250°, laisse déposer en se refroidissant des prismes au-dessus de 200°, et des octaèdres au-dessous de cette température (II. Debray).

247. Propriétés chimiques. — L'acide arsénieux est un acide bibasique comme l'acide phosphoreux. Il colore la teinture de tournesol en rouge vineux comme les acides faibles. Chauffé avec de l'acide azotique ou de l'eau régale, il se change en acide arsénique AsO_5 .

Les corps réducteurs lui enlèvent son oxygène. Chauffé avec du charbon dans un tube de verre (*fig. 154*), il se réduit, donne de l'acide carbonique et de l'arsenic métallique qui forme dans la partie supérieure du tube un anneau noir miroitant *c* :

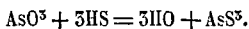


L'hydrogène libre réduit l'acide arsénieux en donnant de l'eau et de l'arsenic ; l'hydrogène naissant le change en arsénure d'hydrogène :



il suffit, pour obtenir cette dernière réaction, de mettre de l'acide arsénieux dans un appareil où se produit de l'hydrogène.

L'acide arsénieux en dissolution dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique donne, par l'acide sulfhydrique, un précipité jaune d'orpiment AsS_3 :



Saturé par un alcali, il donne un précipité blanc jaunâtre dans les sels d'argent. Il produit avec les sels de cuivre un précipité vert (vert de Scheele).

L'acide arsénieux est un poison très-violent; c'est le corps le plus fréquemment employé dans les empoisonnements, parce qu'on se le procure facilement dans le commerce, sous forme d'une poudre blanche inodore, presque sans saveur et ressemblant à de la farine. Son action est mortelle dès qu'il a pénétré dans la circulation, mais on peut combattre ses effets tant qu'il n'est entré que dans l'estomac. Pour cela, on provoque des vomissements qui expulsent la plus grande partie du poison. On emploie ensuite comme contre-poison la magnésie légèrement calcinée, ou l'hydrate de sesquioxyde de fer. Ces substances, se combinant avec l'acide arsénieux, forment des composés insolubles et neutralisent son action.

248. Composition. — Thénard a déterminé la composition de l'acide arsénieux en déterminant l'augmentation de poids qu'éprouve l'arsenic en passant à l'état d'acide arsénieux.

249. Usages. — L'acide arsénieux est employé en médecine à petite dose, surtout pour combattre l'asthme; il facilite la respiration. On s'en sert comme fébrifuge dans les fièvres paludéennes. On l'utilise dans l'industrie pour la préparation du vert de Scheele (arsénite de cuivre, 1059) et du vert de Schweinfurth (acéto-arsénite de cuivre, 1220 bis).

ACIDE ARSÉNIQUE ($\text{AsO}^5 = 115$)

250. Préparation. — L'acide arsénique, découvert par Scheele, s'obtient en faisant chauffer dans une cornue (fig. 145) de l'arsenic ou de l'acide arsénieux avec de l'acide azotique additionné d'un peu d'acide chlorhydrique. Quand tout s'est dissous, on évapore pour chasser l'excès d'acide azotique ou chlorhydrique, et on chauffe ensuite au rouge sombre; on a ainsi l'acide anhydre.

251. Propriétés. — De même que l'acide phosphorique, cet acide peut exister anhydre ou combiné avec plusieurs équivalents d'eau basique; mais il perd, par la chaleur, toute son eau et même une partie de son oxygène.

ACIDE ANHYDRE. — L'acide anhydre est solide, blanc; il fond au rouge et se décompose au rouge blanc en oxygène et acide arsénieux: $\text{AsO}^5 = \text{AsO}^3 + 2\text{O}$.

ACIDES HYDRATÉS. — L'acide arsénique se dissout lentement dans l'eau. La solution sirupeuse, abandonnée à l'air, dépose des cristaux déliquescents dont la formule est: $\text{AsO}^5, 3\text{HO} + \text{HO}$. Ils se dissolvent dans l'eau avec abaissement de température.

Chauffés à 100° ils fondent, perdent l'équivalent d'eau de cristallisation et laissent une matière formée de fines aiguilles, qui se dissolvent dans l'eau, sans en abaisser la température; leur formule est: $\text{AsO}^5, 3\text{HO}$.

Chauffés entre 140° et 180°, ils perdent un équivalent d'eau et donnent des cristaux prismatiques droits, dont la formule est $\text{AsO}^5, 2\text{HO}$, et qui, en se dissolvant dans l'eau, dégagent de la chaleur.

Entre 200° et 206, il y a perte d'un nouvel équivalent d'eau, et on a AsO^5, HO , masse peu soluble à froid, mais soluble à chaud. (Em. Kopp.)

Enfin, au rouge sombre, le dernier équivalent d'eau se dégage, et on a l'acide anhydre. La température du rouge blanc le ramène à l'état d'acide arsénieux.

Les trois derniers hydrates rappellent les acides phosphorique ordinaire, pyro-

phosphorique et métaphosphorique. Mais, mis en présence de l'azotate d'argent en dissolution, ils donnent tous de l'arséniate tribasique d'argent, de couleur rouge brique. L'assimilation n'est donc complète qu'entre les phosphates ordinaires et les arséniate. Ces sels sont isomorphes et se rencontrent très-fréquemment ensemble dans la nature.

L'acide arsénique est réduit, comme l'acide arsénieux, par le charbon et par l'hydrogène. — L'acide sulfureux le ramène à l'état d'acide arsénieux.

L'acide sulfhydrique ne précipite pas immédiatement la dissolution d'acide arsénique; il se forme au bout de quelques heures un précipité de AsS^5 .

L'acide arsénique est employé dans la fabrication des couleurs d'aniline. C'est un poison plus rapide encore que l'acide arsénieux.

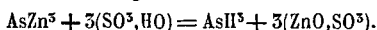
ARSENIURE D'HYDROGÈNE (AsH^3)

Équiv. en poids = 78.

Équiv. en vol. = 4 vol.

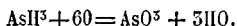
252. Préparation. — L'arséniure d'hydrogène se produit chaque fois que l'hydrogène se produit en présence d'un composé oxygéné de l'arsenic.

On le prépare en mettant dans un flacon tubulé, analogue à celui qui sert pour la préparation du gaz hydrogène (*fig.* 50), de l'acide sulfurique étendu et un alliage obtenu en fondant 75 grammes d'arsenic avec 100 grammes de zinc :



253. Propriétés. — L'arséniure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur alliée : sa densité est 2,695; il se liquéfie à -40° . L'eau en dissout $\frac{1}{3}$ de son volume. La chaleur le décompose en hydrogène et en arsenic qui se condense en anneau miroitant sur les parties froides du tube.

Il brûle au contact d'un excès d'air avec une flamme livide, en donnant de l'eau et de l'acide arsénieux :



Si l'air est en quantité insuffisante, ou si l'on refroidit la flamme avec une soucoupe froide (*fig.* 155), une partie de l'arsenic échappe à la combustion et forme un dépôt brun sur la soucoupe.

Le chlore agit sur cet arséniure comme sur le phosphore correspondant. Il est absorbé par les sels d'argent et de cuivre : de là l'emploi du sulfate d'argent pour purifier l'hydrogène préparé avec le zinc qui contient des traces d'arsenic.

On analyse l'arséniure d'hydrogène comme le phosphore gazeux d'hydrogène (236). Il est formé de 1 volume de vapeur d'arsenic et de 6 volumes d'hydrogène condensés en 4 volumes. C'est un poison violent.

254. Arséniure solide d'hydrogène (As^2H). — Quand on décompose l'eau en employant comme électrode négative un barreau d'arsenic métallique, ce métal se recouvre d'un dépôt brun d'arséniure d'hydrogène solide. On obtient également ce corps, quand on fait agir l'eau sur l'arséniure de potassium.

Il se décompose sous l'influence de la chaleur en arsenic et en hydrogène.

Chauffé au contact de l'air, il s'enflamme.

255. Moyens de reconnaître l'arsenic dans les cas d'empoisonnement. — Si l'on trouve de l'acide arsénieux solide dans l'estomac on dans les matières vomies, on reconnaît sa nature :

1° En le chauffant dans un petit tube (fig. 154) avec du charbon; il se réduit et donne un anneau noir, miroitant, d'arsenic métallique *c*, qui se déplace facilement par sublimation sous l'influence de la chaleur. Cet anneau se transforme par l'action de l'air en petits cristaux d'acide arsénieux;

2° En le dissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu, et le précipitant par l'acide sulfhydrique, qui donne un sulfure jaune AsS^3 .

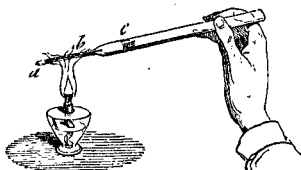


Fig. 154. — Réduction de l'acide arsénieux par le charbon.

— Si l'acide a été entièrement absorbé, on calcine avec de l'acide sulfurique pur les intestins, l'estomac et le foie, organes où le poison se localise. Quand les matières organiques sont détruites, on met le produit de la calcination dans un appareil à hydrogène *a*, dont le gaz, desséché par du chlorure de calcium *f* (fig. 155), est enflammé à l'extrémité *e* d'un tube effilé (appareil de Marsh perfectionné). S'il y a de l'arsenic dans les matières introduites, la flamme, d'abord jaunâtre, devient livide. En écrasant cette flamme avec une capsule de porcelaine, on obtient des taches brunes d'arsenic métallique.

Quand on chauffe une partie *g*, *i*, du tube, on voit se former, au delà du point chauffé, un anneau miroitant *o* d'arsenic.

Cette méthode est d'une extrême sensibilité, car l'anneau apparaît, même quand la liqueur employée ne contient que 1/20000 d'acide arsénieux.

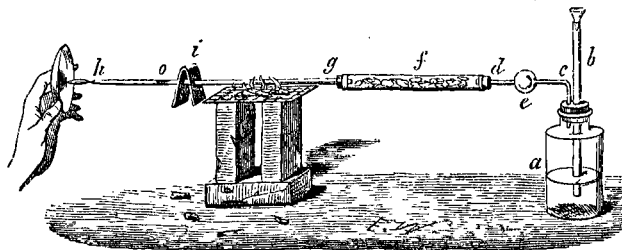


Fig. 155. — Appareil de Marsh pour reconnaître l'arsenic dans le cas d'empoisonnement.

Les taches traitées par l'acide azotique, et évaporées jusqu'à siccité, donnent une matière blanche qui, par l'azotate d'argent concentré, devient *rouge briquet* (arséniate d'argent). L'anneau chauffé à l'air libre dans un tube ouvert aux deux bouts se transforme en acide arsénieux.

DISTINCTION DE L'ARSENIC ET DE L'ANTIMOINE. — L'antimoine, qui entre dans l'émétique et dans plusieurs autres préparations employées en médecine, peut se confondre au premier abord avec l'arsenic; ses composés introduits dans l'appareil de Marsh donnent aussi un anneau; mais l'anneau miroitant d'antimoine est noir et peu volatil. Dissous dans l'acide azotique et évaporé, il donne, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc. La solution, traitée par l'acide sulfhydrique, donne un précipité *rouge orangé*, qu'on ne peut confondre avec le précipité *jaune* que donnent les dissolutions d'arsenic.

CHAPITRE VI

SOUFRE ET SES COMPOSÉS. — SÉLÉNIUM. — SOUFRE

SOUFRE (S)

Équiv. en poids = 16. Équiv. en vol. = 1.

256. État naturel. Extraction.— Le soufre est très-répandu dans la nature; on le trouve surtout combiné avec les métaux : les sulfures de fer, de cuivre, de plomb et de mercure, sont très-abondants; il existe aussi à l'état *natif*, soit dans des matières bitumineuses, au milieu de couches de gypse et de calcaire de l'étage crétacé ou tertiaire, comme en Sicile où se trouve son principal gisement; soit disséminé dans des roches qui contiennent du sel gemme, du gypse et du sulfate de strontiane; soit enfin dans le voisinage des anciens volcans (*solfatares*),

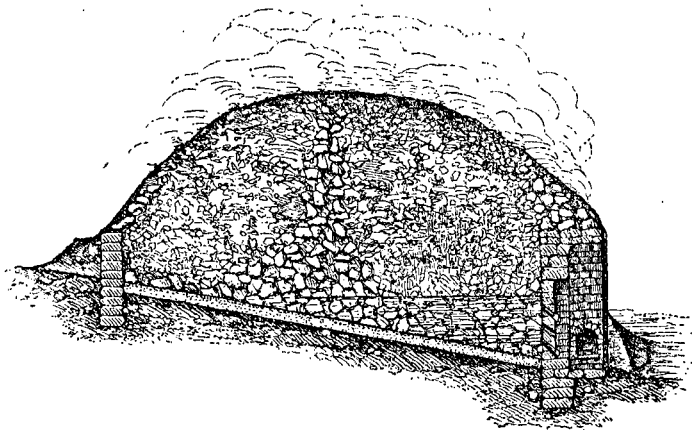


Fig. 136. — Extraction du soufre par fusion en Sicile (procédé des calkeroni).

comme à Pouzzoles. Il est quelquefois pur et cristallisé, mais le plus souvent on le trouve mélangé à des matières terreuses.

On extrait le soufre : 1° des pyrites; 2° des dépôts où il se rencontre à l'état natif.

EXTRACTION DU SOUFRE NATIF. — Pour séparer le soufre de la terre qui l'accompagne, on le soumet, sur place, à une première opération qui

donne le *soufre brut*. Cette opération se fait par des procédés différents en Sicile, à Pouzzoles et à Naples.

1° PROCÉDÉ DES CALKERONI. — Dans les provinces de Catane, Girgenti et Palerme, le mauvais état des routes et l'absence de bois et de charbon forcent à extraire le soufre par fusion en formant avec le minerais de grands tas ou meules (*fig. 156*) analogues à celles de nos charbonniers. Une partie du soufre, en brûlant, fournit le combustible nécessaire pour échauffer la masse et déterminer la fusion et l'écoulement du soufre. On dresse ces meules sur des aires circulaires en pente (*calkeroni*), espèces de charbonnières, de 10 à 20 mètres de diamètre, entourées d'un mur d'enceinte d'une hauteur de 1^m,50 à 2 mètres. A la partie la plus déclive se trouve pratiquée une embrasure de 1 mètre à 1^m,50 de hauteur, appelée *la morte*, par où se pratiquent les coulées. On place d'abord de gros blocs de minerai, espacés et formant sur la sole une espèce de croix dont le pied est à *la morte*; on met ensuite par-dessus des morceaux moins gros, en ménageant au centre une espèce de cheminée formée de gros morceaux de minerai, et on monte le tas en dôme jusqu'à ce qu'il ait une hauteur égale au quart environ du diamètre du calkerone. On termine la charge par du minerai fin tassé, et on recouvre de matières terreuses pulvérulentes, résidus d'une opération précédente.

Les calkeroni contiennent au moins 200 à 250 mètres cubes de minerai; ils peuvent en contenir jusqu'à 1000 à 1200 mètres cubes. On allume à l'aide de paquets d'herbes sèches et soufrées, par le trou réservé au sommet de la meule; on laisse le feu prendre librement, puis on recouvre avec des résidus terreux pour modérer la combustion. La chaleur se propage peu à peu de haut en bas, le soufre fondu s'écoule d'une manière continue par une rigole pratiquée dans l'embrasure antérieure du four. L'opération dure de 15 à 30 jours, suivant les dimensions du four. On reconnaît qu'elle est terminée quand il ne s'écoule plus de soufre par la partie inférieure et qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. Le rendement est d'environ 10 à 12 pour 100 du poids du minerai; la perte en soufre est de plus d'un tiers. Mais le calkerone a l'avantage de se construire à proximité de la mine et de trouver sur place le seul combustible qui soit à bon marché.

2° PROCÉDÉ PAR DISTILLATION. — A la solfatare de Pouzzoles, on extrait le soufre qui imprègne les sables de l'ancien cratère en les distillant dans des pots de terre A rangés sur deux files, dans des fourneaux de galère (*doppioni*) (*fig. 157*). Ces pots communiquent, par une tubulure latérale inclinée, avec d'autres vases semblables B, placés à l'extérieur et munis à leur partie inférieure d'un petit tube, par lequel le soufre condense et liquide s'écoule. Il est reçu dans des baquets pleins d'eau froide, où il se solidifie. On remplit les cornues A de soufre mélangé de terre (20 à 25 kilogr.), et, après avoir fermé l'ouverture supérieure, on chauffe

au bois jusqu'à ce que tout le soufre ait distillé (on obtient 7 à 8 kilogr. de soufre). Le soufre brut, ainsi préparé, est loin d'être pur ; il contient encore de 3 à 10 pour 100 de matières étrangères ; sa couleur est jaune verdâtre.

Ce procédé est employé pour les minerais riches, dans les mines où on peut se procurer facilement du bois ou du charbon.

3^e PROCÉDÉ PAR LA VAPEUR D'EAU. — On essaye en ce moment avec suc-



Fig. 157. — Extraction du soufre natif par distillation, à Pouzzoles.

cès à Naples l'extraction] du soufre par fusion, à l'aide de la vapeur d'eau à la pression de 4 atmosphères. Le rendement est presque le double de celui que l'on obtient dans les calcheroni, mais il faut transporter le minerai.

257. Raffinage. — Le soufre est expédié de Naples ou de la Sicile à l'état de soufre brut. A son arrivée en France, on le raffine à l'aide de l'appareil suivant (fig. 158).

Une cornue cylindrique horizontale A, exposée à la chaleur directe du foyer F, reçoit le soufre fondu, qui lui arrive d'une chaudière supérieure C. Celle-ci est chauffée par la flamme, qui se rend à la cheminée par les canaux D. C'est dans la chaudière supérieure qu'on place le soufre brut ; dès qu'il fond, il se rend, par un tube latéral a, dans la cornue inférieure, où il est bientôt porté à l'ébullition.

Cette disposition permet de mieux utiliser la chaleur du foyer ; elle évite de plus l'inflammation qui se produirait, si on était obligé d'ouvrir la cornue A pour y renouveler le soufre.

La vapeur se rend dans une grande chambre en maçonnerie B, dont le sol, légèrement incliné, vient aboutir à une ouverture H, qu'on peut déboucher à volonté. Une grande porte, percée dans une des parois latérales, permet de pénétrer dans la chambre au moment convenable, pour y recueillir la fleur de soufre. Une ouverture supérieure K, munie

d'une soupape, laisse échapper l'air qui, se dilatant sous l'influence de la chaleur, tend à augmenter la pression intérieure. La vapeur, arrivant

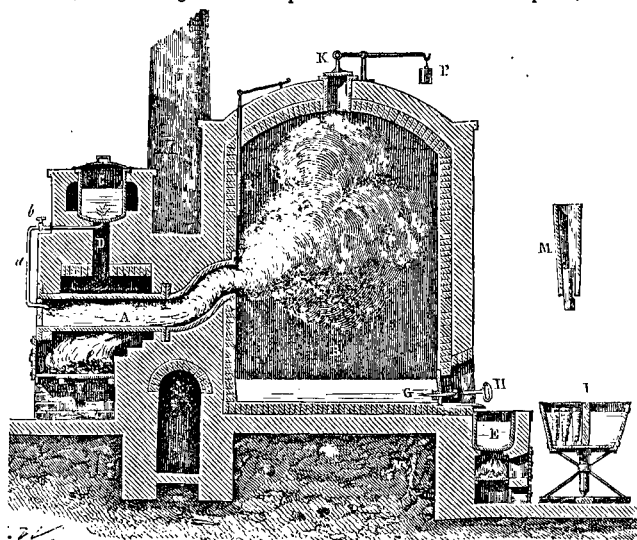


Fig. 158. — Raffinage du soufre à Marscille.

dans la chambre froide, s'y condense en poussière fine, qu'on appelle fleur de soufre. On n'a que ce produit, si on arrête l'opération avant que les parois de la chambre se soient élevées à 115° , par suite de la chaleur cédée par le soufre. — Si, au contraire, on continue l'opération, le soufre se condense à l'état liquide et forme une couche épaisse sur le sol incliné. On ouvre la rigole II, et le soufre coule dans la chaudière E. Ce soufre, versé dans des moules coniques en buis ou en sapin humide, donne le *soufre en canons*.

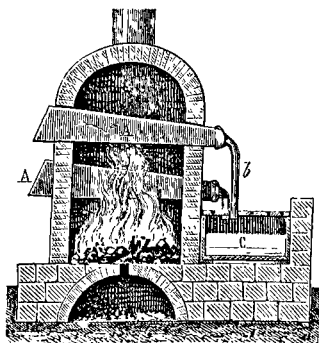
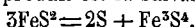


Fig. 159. — Extraction du soufre des pyrites.

Le soufre en canons est plus pur que le soufre en fleur ; ce dernier est toujours imprégné d'eau et d'acide sulfureux ; il faut, pour le purifier, le laver à l'eau bouillante et le sécher.

258. Soufre des pyrites. — Depuis quelques années, on extrait une assez grande quantité de soufre de la *pyrite* (bisulfure de fer). La pyrite est placée dans des cornues en grès A de forme conique (fig. 159), rangées transversalement, au nombre de 12 à 24, dans un fourneau de

galère. L'extrémité inférieure de la cornue porte un tube à dégagement *b*, qui conduit le soufre dans un récipient en fonte *C*, contenant de l'eau froide. La réaction qui se produit est la suivante :



Elle est, comme on le voit, analogue à celle qui donne de l'oxygène par la calcination du bioxyde de manganèse (42, 1°). Ce mode d'extraction du soufre, appliqué en grand dans les pays éloignés des dépôts de soufre natif, tend à se généraliser de plus en plus.

259. Propriétés physiques. — Le soufre possède des propriétés physiques très-singulières qui en font un des éléments les plus curieux que nous ayons à étudier.

À la température ordinaire, c'est un corps solide, d'une couleur jaune citron, insipide et inodore; il acquiert par le frottement l'odeur particulière des corps électrisés.

La densité du soufre natif est de 2,03. Il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool, mais il se dissout facilement dans la benzine, dans les huiles essentielles et surtout dans le sulfure de carbone.

Le soufre fondu se solidifie entre $112^{\circ},2$ et $117^{\circ},4$ (M. Gernez). Le soufre octaédrique fond vers 113° , le soufre prismatique fond à $117^{\circ},4$.

La température d'ébullition est 440° environ.

Le soufre est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. La chaleur de la main suffit pour produire dans ce corps une dilatation des parties superficielles et déterminer, par suite, dans les parties intérieures non échauffées, la séparation des cristaux peu adhérents : de là les ruptures indiquées par de petits craquements. Ces craquements deviennent très forts quand on plonge brusquement le soufre en canons dans de l'eau chaude¹.

260. Divers états du soufre solide. — Le soufre peut exister à l'état amorphe ou à l'état cristallin. Dans ce dernier état, il peut se présenter sous deux formes différentes incompatibles : il est donc dimorphe.

SOUFRE OCTAÉDRIQUE. — Le soufre natif est cristallisé en octaèdres appartenant au système du prisme droit à base rectangle (fig. 160). Ces cristaux sont jaune clair, transparents, inaltérables à l'air à la température ordinaire. — On obtient du soufre octaédrique quand on abandonne à froid, à l'évaporation spontanée, une dis-

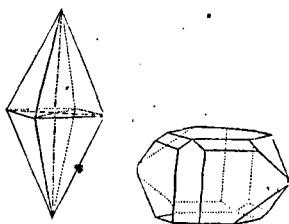


Fig. 160. — Soufre octaédrique. Fig. 161. — Soufre prismatique.

¹ La propriété qu'a le soufre de se briser par la chaleur de la main ne dépend pas uniquement de ce que ce corps est mauvais conducteur de la chaleur, car beaucoup d'autres corps mauvais conducteurs, comme la colophane, ne la présentent pas. Ce phénomène tient surtout à la structure cristalline du soufre; les cristaux ont très-peu d'adhérence les uns pour les autres.

solution de soufre dans le sulfure de carbone, ou quand on laisse refroidir en vase clos cette dissolution saturée à 60°.

SOUFRE PRISMATIQUE. — On obtient le soufre prismatique en faisant cristalliser par refroidissement, vers 113°, du soufre fondu dans un creuset (fig. 5). Pour avoir des cristaux bien nets, on a la précaution de *décanner*, au moment où la surface libre commence à se solidifier, la partie du soufre restée encore liquide. En enlevant la croûte superficielle, on trouve les parois latérales du creuset tapissées de longues aiguilles transparentes et légèrement flexibles, qui appartiennent au système de *prisme oblique à base rectangle* (fig. 161).

PROPRIÉTÉS CORRESPONDANT A CES DEUX FORMES. — Le soufre octaédrique et le soufre prismatique ne diffèrent pas seulement par leur forme, mais encore par leur densité: celle du soufre octaédrique est 2,05, celle du soufre prismatique est 1,97. Ils diffèrent également par la chaleur qu'ils peuvent dégager en brûlant; le soufre prismatique en dégage plus que le soufre octaédrique (Fabre et Silbermann).

TRANSFORMATION DU SOUFRE PRISMATIQUE EN SOUFRE OCTAÉDRIQUE ET RÉCIPROQUEMENT. — Ces deux formes cristallines n'ont de stabilité, l'une qu'à la température ordinaire, l'autre qu'à une température voisine de 112°.

En effet, les aiguilles de soufre prismatique, abandonnées à elles-mêmes, s'allèrent peu à peu: elles perdent leur transparence, deviennent opaques et friables; à l'aide de la loupe, on reconnaît que ce ne sont plus que des chapelets d'octaèdres. On peut rendre cette transformation très-rapide, en humectant les aiguilles avec un peu de sulfure de carbone; on constate alors que la transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

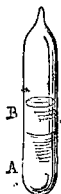


Fig. 162.
Soufre dissous
dans la benzine et le
sulfure de
carbone.

Réciproquement, les cristaux octaédriques, maintenus quelque temps à une température un peu inférieure à 112°, perdent à leur tour leur transparence et se transforment en soufre prismatique.

L'influence de la température sur la forme cristalline du soufre est mise en évidence, d'une manière très simple, par l'expérience suivante de M. Ch. Sainte-Claire Deville: on fait dissoudre du soufre dans de la benzine contenue dans un tube que l'on scelle à la lampe (fig. 162), et, après avoir échauffé le tube vers 100°, on le laisse refroidir lentement. On observe alors que les premiers cristaux qui se forment vers 100° sont des prismes obliques, tandis que ceux qui prennent naissance pendant le refroidissement, au voisinage de la température ordinaire, sont des octaèdres droits à base rectangle. M. H. Debray a montré que le résultat est indépendant de la nature du liquide en répétant l'expérience avec du sulfure de carbone. Dans ce dernier liquide, les prismes transparents qui se forment au commencement de l'expérience deviennent opaques et se transforment en octaèdres dès que la température s'abaisse.

M. Gernez, en dissolvant du soufre dans de la benzine à 80° et laissant refroidir à 15°, obtint une dissolution sursaturée. Cette dissolution donne des octaèdres au contact d'un cristal octaédrique; elle donne des cristaux prismatiques au contact du soufre prismatique. Quand ceux-ci arrivent au contact des premiers, ils se transforment en chapelets d'octaèdres. Le soufre en surfusion à 100° donne des résultats analogues.

261. Soufre amorphe.— Quand on essaye de dissoudre dans le sulfure de carbone du soufre en fleur ou en canons, on obtient toujours un résidu insoluble que M. Ch. Sainte-Claire Deville a le premier observé; c'est du *soufre amorphe*. Il s'en produit une petite quantité, chaque fois que l'on refroidit brusquement le soufre chauffé au-dessus de 155°. Le soufre porté à 170° est celui qui en donne le plus (M. Berthelot). La fleur de soufre ordinaire en contient plus que le soufre en canons.

Le soufre amorphe, maintenu quelque temps à 100°, devient prismatique et soluble dans le sulfure de carbone.

Quand on fait subir au soufre plusieurs fusions successives suivies de refroidissement brusque, il devient rouge, puis brun et même noir. Ces variations de couleur paraissent dues à des traces de matières étrangères⁴.

262. Propriétés du soufre fondu.— Les propriétés du soufre

fondu varient avec la température : ainsi, de 111° à 120°, il est très fluide et transparent ; sa couleur est jaune clair. Mais, si on élève davantage sa température, on le voit peu à peu se colorer en brun et devenir visqueux. Vers 200°, sa

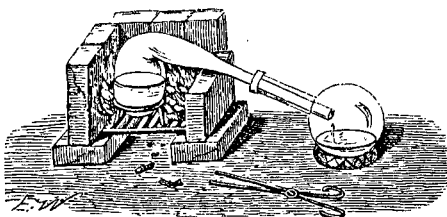


Fig. 163. — Distillation du soufre vers 440°.

viscosité est telle, qu'on peut retourner le vase qui le contient, sans en renverser. Au-dessus de cette température, il redevient peu à peu fluide, tout en gardant sa coloration ; enfin, vers 440°, il entre en ébullition (fig. 163) et distille ; ses vapeurs, condensées dans un récipient froid, reproduisent le soufre ordinaire jaune citron.

Refroidi lentement, le soufre repasse par les mêmes états de couleur et de fluidité. Pendant ce refroidissement, un thermomètre, plongé dans le liquide, indique, vers 230°, un arrêt dans l'abaissement de la température, ce qui semble indiquer qu'il se produit alors un dégagement de chaleur latente, et par suite un passage du soufre à un état différent. Deux

⁴ Quand on décompose par l'acide chlorhydrique une solution d'hyposulfite de soude contenant 1 partie de sel pour 3 parties d'eau, il se sépare du soufre amorphe et du soufre huileux contenant 16 à 17 pour cent de bisulfure d'hydrogène (Weber). D'autres substances, telles que le chlorure de soufre, le brome et l'iode en très petite quantité, modifient les propriétés du soufre.

autres arrêts semblables se manifestent, l'un vers 170°, l'autre vers 140°.

M. Desprez a reconnu que le coefficient de dilatation du soufre liquide, au lieu de croître comme pour les autres liquides quand la température s'élève, décroît; le décroissement n'existe que jusqu'à 170° (M. Moitessier).

SOUFRE MOU. — Quand on refroidit brusquement, en le versant dans de l'eau froide, du soufre liquide porté à 115° environ, on obtient un solide jaune citron, très friable. Il n'en est pas de même quand on coule dans l'eau froide du soufre porté à 250°: le soufre que l'on obtient alors est mou et élastique comme du caoutchouc.

Le soufre, ainsi trempé, perd peu à peu son élasticité; il redevient dur et cassant en repassant à l'état de soufre ordinaire. On rend cette transformation plus rapide en le chauffant à environ 100°; il passe alors brusquement à l'état de soufre prismatique, en dégageant assez de chaleur pour élever de 100° à 110° la température d'un thermomètre plongé au milieu de sa masse. Le soufre mou contient donc plus de chaleur que le soufre prismatique.

263. Densité de vapeur. — Le soufre à l'état de vapeur a des propriétés non moins remarquables qu'à l'état liquide. La densité de cette vapeur, prise à 500° par M. Dumas, est 6,654; elle correspond à $\frac{1}{3}$ de volume. MM. H. Sainte-Claire Deville et L. Troost ont constaté qu'elle diminue quand la température s'élève progressivement, pour devenir enfin constante et égale à 2,2, correspondant à 1 vol., à partir d'environ 860°. Le soufre présente donc, à l'état de vapeur, des propriétés singulières comme à l'état liquide et à l'état solide.

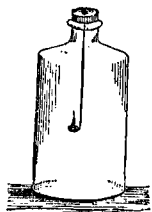


Fig. 164. — Combustion du soufre dans l'oxygène.

264. Propriétés chimiques. — Le soufre, chauffé au contact de l'air, devient phosphorescent vers 200° (M. Joubert); il s'enflamme à 250° et brûle avec une flamme bleue; sa combustion est plus vive quand, après l'avoir enflammé par quelques points, on le plonge dans un flacon plein d'oxygène (fig. 164); il donne, en se combinant avec ce gaz, de l'acide sulfureux,

reconnaissable à son odeur vive et pénétrante.

Il est *combustible* ou *électro-positif*, vis-à-vis de l'oxygène; il l'est de même vis-à-vis du chlore, du brome et de l'iode.

Il joue, au contraire, le rôle de corps *comburant* ou *électro-négatif*, vis-à-vis du phosphore, du carbone, de l'hydrogène et des métaux.

Au contact de l'acide azotique concentré et maintenu en ébullition, le soufre s'oxyde lentement et se transforme en acide sulfurique¹.

¹ La formation des acides sulfureux et sulfurique dégage les quantités de chaleur suivantes :

$S + O^2 = SO^2$ gazeux	34,550 calories.
$S + O^2 = SO^2$ solide	51,500 —
$S + O^2 + HO = SO^2, HO$ liquide	61,700 —
$SO^2 + O + HO = SO^2HO$ liquide	27,200 —

ANALOGIE CHIMIQUE DU SOUFRE ET DE L'OXYGÈNE. — Le soufre se conduit vis-à-vis des métalloïdes et des métaux exactement comme l'oxygène, dont nous l'avons rapproché (20). En effet, si l'on fait passer du soufre en vapeur sur du charbon chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, on obtient du sulfure de carbone CS_2 , appelé aussi acide *sulfo-carbonique*, pour indiquer ses analogies avec l'acide carbonique CO_2 , que l'on obtient quand le charbon brûle dans l'oxygène.

Avec le potassium, il forme un sulfure KS et un sulfhydrate de sulfure KS,HS , analogues à l'oxyde KO et à l'hydrate d'oxyde KO,HO .

Le fer et le cuivre chauffés brûlent avec incandescence dans la vapeur de soufre comme dans l'oxygène. Quand on projette de la planure de cuivre dans un ballon contenant du soufre en ébullition, le cuivre et le soufre se combinent avec chaleur et lumière.

Le fer divisé et humide se combine, même à froid, avec le soufre (volcan de Léreri), comme il s'unit à l'oxygène de l'air lorsqu'il passe à l'état de rouille. Pour faire l'expérience, on mêle dans un flacon deux parties de limaille de fer et une partie de fleur de soufre, et on humecte avec de l'eau ; au bout de peu de temps, il se produit du sulfure de fer avec dégagement de vapeur d'eau.

L'extraction du soufre des pyrites (258) nous a montré que l'analogie de ce corps et de l'oxygène se poursuit jusque dans leur mode de préparation.

265. Applications. — La consommation annuelle du soufre, en France, est d'environ 40 millions de kilogrammes.

La plus grande partie de ce soufre est employée à l'état *brut* pour la fabrication de l'acide sulfurique (283), de l'acide sulfureux (268, 2°) et du sulfure de carbone (308), dont la consommation croît journellement.

Le soufre raffiné entre dans la composition de la poudre de guerre et des divers feux d'artifice. On en emploie encore de grandes quantités pour la fabrication des allumettes et pour la vulcanisation du caoutchouc.

La fleur de soufre a, dans ces derniers temps, trouvé une importante application dans le *soufrage* des vignes, destiné à détruire l'*oidium*.

En médecine, on l'emploie avec succès pour faire des emplâtres contre les maladies de la peau.

La fluidité du soufre liquide et sa facile solidification le font employer pour prendre des empreintes de médailles que l'on colore en noir par de la plombagine, ou en rouge par du minium. Il sert aussi à sceller le fer dans la pierre.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE

266. Composition. — Le soufre forme avec l'oxygène plusieurs acides dans lesquels se vérifie la loi des *rappports simples* ou des proportions multiples :

L'acide hyposulfureux.	S^2O^2, HO		L'acide hyposulfurique.	S^2O^5
— hydrosulfureux.	$S^2O^2, 2HO$		— trithionique.	S^3O^5
— sulfureux.	S^2O^4		— tétrathionique.	S^4O^5
— sulfurique.	S^2O^6		— pentathionique.	S^5O^5
— persulfurique.	S^2O^7			

Les deux principaux acides sont l'acide sulfureux et l'acide sulfurique¹, que nous étudierons d'abord.

ACIDE SULFUREUX

$SO^2 = 32$ correspond à 2 vol.

$S^2O^4 = 64$ correspond à 4 vol.

267. Historique. — L'acide sulfureux a été connu en même temps que le soufre. Ses propriétés principales ne sont cependant bien étudiées que depuis Stahl. Sa nature a été déterminée par Lavoisier, et sa composition en volumes par Gay-Lussac.

Ce gaz se dégage des volcans en activité et des solfatares.

268. Préparation. — L'acide sulfureux peut s'obtenir, soit par l'oxydation du soufre, soit par la réduction de l'acide sulfurique. Ce

dernier procédé est employé dans les laboratoires pour préparer l'acide sulfureux pur; l'autre est utilisé dans l'industrie.

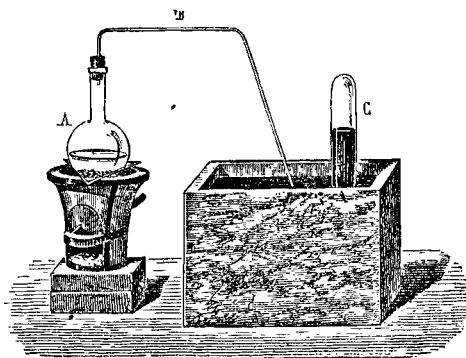


Fig. 165. — Préparation de l'acide sulfureux.

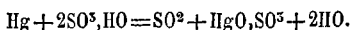
1^o PRÉPARATION PAR RÉDUCTION. — Pour le préparer dans les laboratoires, on désoxyde partiellement l'acide sulfurique concentré, à l'aide d'un métal tel que le mercure ou le cuivre². L'expérience se

fait en chauffant, dans un ballon de verre (fig. 165), du mercure avec de l'acide sulfurique concentré (30 gr. de mercure avec 200 gr. environ d'acide sulfurique). Le mercure, s'emparant d'un tiers de l'oxygène de l'acide sulfurique, donne de l'acide sulfureux et de l'oxyde de mercure; cet oxyde basique s'unit à l'acide non décomposé et forme du sulfate d'oxyde de mercure:

¹ Les acides sulfureux et sulfuriques sont, ainsi que l'acide carbonique, des acides bibasiques: aussi doit-on leur donner pour formule: $S^2O^4 - S^2O^6 - S^2O^4$, et les formules de leurs sels de potasse, par exemple, sont:

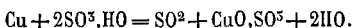
Carbonate neutre.	$2KO, C^2O^4$		Sulfite acide.	KO, HO, S^2O^4
— acide.	KO, HO, C^2O^4		Sulfate neutre.	$2KO, S^2O^6$
Sulfite neutre.	$2KO, S^2O^4$		— acide.	KO, HO, S^2O^4

² Les métaux plus oxydables, comme le zinc ou le fer, ne peuvent être employés; ils décomposent l'eau et produisent du gaz hydrogène qui réduit l'acide sulfureux.

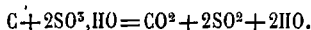


Le gaz acide sulfureux sort par le tube à dégagement et se rend sur la cuve à mercure, où on le recueille.

On peut, dans cette préparation, remplacer le mercure par de la tournure de cuivre ; mais alors on doit enlever le feu dès que la réaction commence, sans quoi il se produirait un boursofflement, capable de faire passer une partie de la matière par le tube abducteur. Il reste dans le ballon du sulfate de cuivre et un oxysulfure de cuivre noir :



Quand on veut obtenir l'acide sulfureux en dissolution, on remplace avec économie le métal par du charbon, qui, réagissant sur l'acide sulfurique, donne de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique :



Les deux gaz passent dans un flacon laveur (fig. 166), contenant un

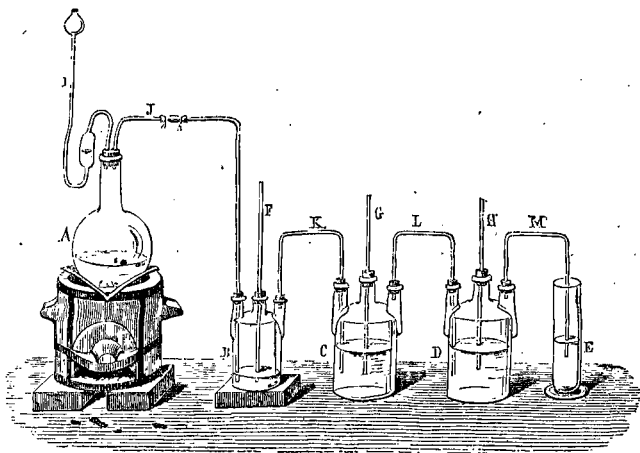


Fig. 166. — Préparation de la dissolution d'acide sulfureux.

peu d'eau, qui retient l'acide sulfurique entraîné ; puis ils se rendent dans les flacons d'un appareil de Woulf.

La dissolution ainsi obtenue contient un peu d'acide carbonique, mais ce gaz ne nuit pas aux réactions de l'acide sulfureux.

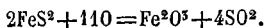
La dissolution de l'acide sulfureux dans l'eau se fait avec dégagement de chaleur.

La solution d'acide sulfureux chauffée à 250° en tube scellé se dédouble en soufre et en acide sulfurique. (Geitner.)

2° PRÉPARATION PAR OXYDATION DU SOUFRE. — Le soufre enflammé au contact de l'air brûle en produisant de l'acide sulfureux.

Ce procédé est employé dans l'industrie (273) toutes les fois que la présence des gaz azote et oxygène ne peut pas nuire à l'action que l'on veut produire avec l'acide sulfureux.

Le grillage des pyrites par l'air à température élevée est également utilisé en grand (285) pour la production de l'acide sulfureux :



269. Propriétés physiques. — L'acide sulfureux est un gaz inco-

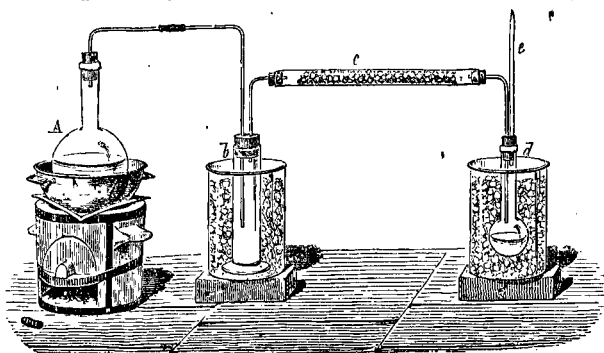


Fig. 167. — Liqéfaction de l'acide sulfureux.

lore, d'une odeur vive et pénétrante; il provoque la toux. Sa densité est 2,234; par suite, un litre de ce gaz pèse $1^{\text{er}}, 293 \times 2,234 = 2^{\text{es}}, 889$.

Il est très soluble dans l'eau, qui en dissout près de 80 fois son volume à 0° et 50 fois son volume à la température de 15°.

LIQÉFACTION. — On peut le liquéfier par refroidissement: il suffit de faire arriver le gaz bien sec dans un petit ballon *d* (fig. 167) refroidi par un mélange de 2 parties de glace et de 1 partie de sel marin.

L'acide, ainsi liquéfié, est un liquide incolore, très fluide, dont la densité est 1,45. Il bout à -8° et se solidifie à -75° , sous l'influence d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther.

Ce liquide, en s'évaporant à l'air, peut abaisser la température à -50° ou -60° . Son évaporation dans le vide l'abaisse à -68° . M. Bussy a utilisé le froid produit par cette évaporation dans le vide, pour liquéfier le chlore, le cyanogène et le gaz ammoniac.

On arrive au même résultat, comme l'ont montré MM. Drion et Loir,

On arrive au même résultat, comme l'ont montré MM. Drion et Loir,

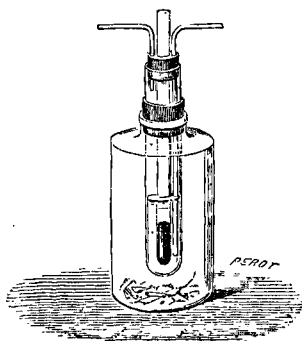


Fig. 168. — Solidification du mercure.

en faisant passer un courant d'air très-rapide à travers l'acide sulfureux liquide. Pour faire l'expérience, on place l'acide liquide dans une éprouvette en verre, fixée à l'aide d'un bouchon, dans un grand flacon bien sec (fig. 170). Cette éprouvette est fermée par un bouchon traversé par trois petits tubes. Celui du milieu, fermé est par en bas, en verre mince et descend jusque dans l'acide liquide; c'est dans ce tube qu'on fera arriver le gaz à liquéfier. Le second tube, ouvert aux deux extrémités, plonge, comme le premier, jusqu'au fond de l'acide sulfureux liquide; il est en communication avec un bon soufflet. Le troisième tube, muni d'un caoutchouc, entraîne au dehors de la salle l'air et l'acide sulfureux vaporisé.

Quand on met du mercure dans le tube du milieu, on ne tarde pas à le voir se solidifier; ce métal peut alors être frappé avec un maillet de bois et martelé comme du plomb.

270. Propriétés chimiques. — L'acide sulfureux rougit fortement la teinture de tournesol.

Il n'entretient pas la combustion: une bougie allumée s'éteint dans ce gaz. Il n'entretient pas non plus la respiration; il provoque la toux, puis la suffocation.

Il forme avec l'eau 3 hydrates. Le premier $\text{SO}^2, \text{H}_2\text{O}$ s'obtient en refroidissant à 0° une dissolution saturée (Dopping).

Le second $\text{SO}^2 + 9\text{H}_2\text{O}$ s'obtient quand on fait passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution saturée et maintenue à -6° (Isidore Pierre).

Le troisième $\text{SO}^2 + 14\text{H}_2\text{O}$ se produit quand on fait arriver un courant d'acide sulfureux humide dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant (M. de la Rive).

L'étincelle électrique, passant dans le gaz acide sulfureux, le décompose partiellement en soufre et oxygène; ce dernier gaz, se combinant avec une autre portion d'acide sulfureux, donne de l'acide sulfurique anhydre.

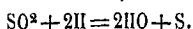
DISSOCIATION. — M. H. Sainte-Claire Deville, pensant que l'étincelle agit ici en produisant sur son passage une température très-élevée, susceptible de dissocier l'acide sulfureux, dont les éléments sont immédiatement refroidis par leur contact avec la masse de gaz ambiante, a cherché à réaliser les mêmes conditions en employant seulement la chaleur.

Son appareil se compose d'un tube de porcelaine traversé suivant son axe par un tube en laiton argenté. On chauffe le tube de porcelaine à 1200° , pendant qu'un courant d'eau froide, passant dans le tube de laiton argenté, maintient celui-ci à 10° environ; on fait alors passer dans l'espace annulaire un courant de gaz acide sulfureux. On constate à la fin de l'expérience que le tube argenté est noirci par suite de la formation de sulfure d'argent noir, et qu'il s'est en même temps recouvert d'une couche d'acide sulfurique anhydre qui attire l'humidité et donne avec le chlorure de baryum un précipité de sulfate de baryte. L'acide sul-

fureux s'est donc dissocié, sous l'influence de la chaleur, en ses éléments, soufre et oxygène, qui, s'élevant par suite de leur échauffement, rencontrent la paroi froide du tube argenté et subissent un refroidissement analogue à celui qui se produit autour du trait de feu de l'étincelle électrique.

RÉDUCTION DE L'ACIDE SULFUREUX. — L'acide sulfureux est réduit par les corps qui, en se combinant avec l'oxygène, dégagent plus de chaleur que n'en produit la combustion du soufre.

ACTION DE L'HYDROGÈNE. — L'hydrogène, passant avec un courant d'acide sulfureux dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, décompose ce gaz, en donnant de l'eau et du soufre :



Si l'on introduit une dissolution d'acide sulfureux dans un appareil à hydrogène F en activité (fig. 171), le dégagement sera lent, et le gaz contient de l'acide sulfhydrique. On peut le constater en plongeant l'extrémité du tube abducteur dans une dissolution incolore E d'acétate de plomb; on voit se former un précipité noir de sulfure de plomb.

La réaction qui s'est produite est la suivante :

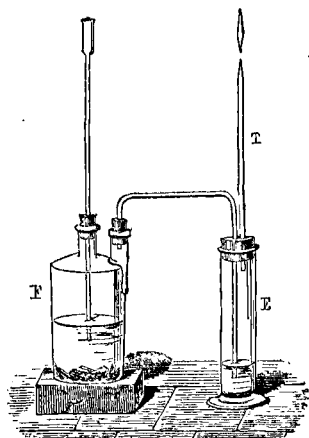


Fig. 171. — Production d'acide sulfhydrique par la réduction de l'acide sulfureux introduit dans un appareil à hydrogène.

OXYDATION DE L'ACIDE SULFUREUX. — Bien que l'acide sulfureux puisse être réduit par l'hydrogène, il joue plus généralement le rôle de corps réducteur, en s'emparant de l'oxygène.

ACTION DE L'OXYGÈNE SEC. — L'oxygène sec n'a d'action à aucune température sur l'acide sulfureux, dans les conditions ordinaires; mais, si l'on fait passer les deux gaz sur de l'éponge de platine légèrement chauffée, il se forme de l'acide sulfurique anhydre qui, en arrivant à l'air, répand des fumées épaisses, dues à ce que l'acide anhydre s'empare de la vapeur d'eau contenue dans l'air, et donne de l'acide hydraté dont la tension de vapeur est beaucoup plus faible que celle de la vapeur d'eau pure. Sous l'influence de l'effluve électrique, l'acide sulfureux forme avec l'oxygène de l'acide sulfurique (M. Berthelot).

ACTION DE L'OXYGÈNE HUMIDE. — En présence de l'eau, l'acide sulfureux s'empare de l'oxygène à la température ordinaire¹ : aussi la dissolution d'acide sulfureux doit-elle être faite avec de l'eau privée d'air par l'ébul-

¹ SO^2 dissous dégage 52,150 calories en prenant 1 éq. d'oxygène pour donner de l'acide sulfurique étendu.

lition ; on doit, de plus, la conserver dans des flacons pleins et bien bouchés. Si l'eau est aérée, ou s'il y a de l'air en contact avec la dissolution, il se forme de l'acide sulfurique. La présence de ce dernier acide est facile à constater à l'aide du chlorure de baryum, qui, avec l'acide sulfurique, donne, même dans la liqueur acide, un précipité blanc de sulfate de baryte *insoluble* ; il ne se serait pas produit de précipité dans le cas où la liqueur étendue aurait contenu seulement de l'acide sulfureux.

Cette action de l'acide sulfureux sur l'oxygène, en présence de l'eau, constitue la propriété la plus importante de ce corps ; c'est sur elle que sont fondées ses principales applications.

Ce gaz peut non-seulement s'emparer de l'oxygène libre, mais encore l'enlever aux composés oxygénés qui n'ont pas une grande stabilité, comme l'acide azotique, par exemple.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE. — Si l'on verse quelques gouttes d'acide azotique concentré dans une grande éprouvette pleine d'acide sulfureux, ce gaz se change en acide sulfurique, et on voit apparaître des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique, et les cristaux des chambres de plomb (282 bis) :



On obtient de l'acide sulfurique lorsqu'on fait arriver (*fig. 172*) un courant de gaz acide sulfureux dans de l'acide azotique concentré et chaud, contenu dans un verre. Une dissolution de chlorure de baryum versée dans ce liquide, après le passage de l'acide sulfureux, y produit un abondant précipité de sulfate de baryte.

Si l'on fait agir l'acide azotique sur une dissolution d'acide sulfureux, on a encore de l'acide sulfurique, mais avec production de bi-

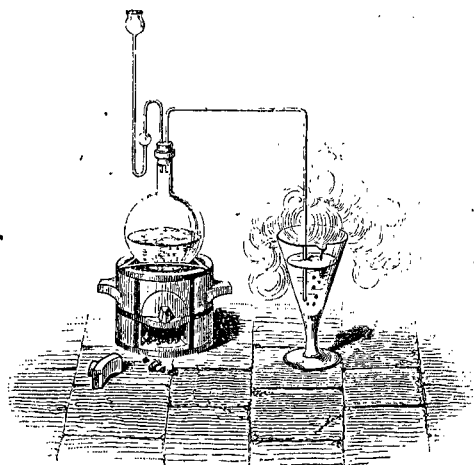
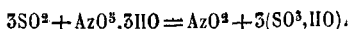


Fig. 172. — Formation de l'acide sulfurique par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azotique.

oxyde d'azote, parce que l'acide hypoazotique se décompose en présence de l'eau :

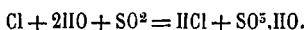


L'acide sulfureux peut réduire les sels de sesquioxyde de fer à l'état de sels de protoxyde. Pour le constater, on met une dissolution d'un se

de sesquioxyde de fer dans deux verres, et dans l'un on ajoute un sulfite alcalin, puis de l'acide chlorhydrique. Si ensuite on verse dans les deux verres de l'ammoniaque, on a dans le premier verre un précipité jaune rougeâtre de sesquioxyde de fer, tandis que dans le second on a un précipité vert d'hydrate de protoxyde de fer.

La dissolution d'acide sulfureux versée dans une dissolution violette de permanganate de potasse la décolore instantanément en réduisant l'acide permanganique.

ACTION DU CHLORE EN PRÉSENCE DE L'EAU¹. — Quand on fait réagir le chlore sur une dissolution d'acide sulfureux, l'eau se décompose : le chlore agit sur l'hydrogène, et l'acide sulfureux sur l'oxygène; ils déterminent la formation d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique :



Le brome et l'iode donnent des réactions analogues.

271. Action sur les matières colorantes. — Grâce à ses propriétés réductrices, l'acide sulfureux altère beaucoup de matières colorantes, en s'emparant de leur oxygène.

L'action paraît cependant être due quelquefois à une simple combinaison de l'acide sulfureux avec la matière colorante, car les roses, blanchies par une courte immersion dans l'acide sulfureux, reprennent leur couleur dès qu'on les plonge dans une dissolution étendue d'acide sulfurique, qui chasse l'acide sulfureux. — Les violettes décolorées par l'acide sulfureux deviennent rouges sous l'influence des acides, et vertes sous l'influence des alcalis, exactement comme si elles n'avaient pas été décolorées.

Les propriétés décolorantes de l'acide sulfureux sont utilisées pour enlever les taches de vin ou de fruits rouges. Il suffit, dans ce cas, d'allumer un peu de soufre sous un cornet de papier, faisant l'office de cheminée, et de placer au-dessus la tache rouge imbibée d'eau; l'acide sulfureux se dissout, et réagit peu à peu; on lave ensuite pour enlever les produits formés.

272. Composition de l'acide sulfureux. — Pour faire la synthèse de l'acide sulfureux, on emploie un ballon plein d'oxygène et dont le col plonge dans la cuve à mercure. On introduit dans le ballon, à l'aide d'un fil de fer, une petite coupelle de terre contenant du soufre, et on détermine l'inflammation de ce corps, en concentrant sur lui les rayons solaires, à l'aide d'une forte lentille. Quand la combustion est terminée et le ballon refroidi, on constate que le volume du gaz n'a pas sensiblement changé. Il serait resté rigoureusement le même, si le gaz acide sulfureux n'était pas plus compressible que l'oxygène, à la température ordinaire. Il y a donc un volume d'oxygène dans un volume de gaz acide sulfureux.

¹ Le chlore sec donne, avec l'acide sulfureux, un composé étudié à propos du chlore.
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

La considération des densités fait connaître la quantité du soufre :

En effet, si de la densité de l'acide sulfureux.	2,254
On retranche la densité de l'oxygène.	1,106
	1,148
Il reste la demi-densité de vapeur du soufre.	1,128

L'acide sulfureux est donc formé de deux volumes d'oxygène et d'un volume de vapeur de soufre, condensés en deux volumes.

273. Applications. — Nous venons de voir que le trait caractéristique du gaz acide sulfureux est son action sur l'oxygène, d'où résultent son pouvoir décolorant et la faculté qu'il possède d'empêcher la combustion et la respiration. L'industrie tire parti de ses propriétés décolorantes dans le blanchiment de la soie et de la laine, des plumes, de la paille et des éponges, de la colle de poisson, de la gomme adragante et des membranes animales, telles que la baudruche.

Pour blanchir la laine, par exemple, on commence par la laver ; puis, on la suspend, encore humide, sur des traverses de bois horizontales, dans une grande chambre au milieu de laquelle on enflamme du soufre sur une plaque de tôle ; l'acide sulfureux produit se dissout dans l'eau qui humecte les filaments, et y détruit la matière colorante. L'exposition à l'air et un nouveau lavage font disparaître l'excès de l'acide.

En se fondant sur ce que l'acide sulfureux n'entretient pas la combustion, Cadet de Vaux a imaginé d'employer le soufre à éteindre les feux de cheminée. Il suffit, pour cela, de jeter sur le foyer allumé une assez grande quantité de soufre en fleur, et de boucher l'ouverture avec des draps mouillés ; le soufre brûle alors aux dépens de l'oxygène de l'air contenu dans la cheminée, et donne de l'acide sulfureux, qui éteint la suie enflammée et la rend moins combustible.

On utilise, en médecine, les fumigations d'acide sulfureux, pour détruire l'insecte de la gale.

Enfin, en brûlant des mèches soufrées dans les tonneaux, on y prévient la fermentation du vin et des boissons alcooliques.

274. Acide hydrosulfureux ($S^{2O^2}, 2HO$). — Cet acide résulte de l'action du zinc sur l'acide sulfureux en dissolution ou combiné avec un alcali (M. Schützenberger). On le produit facilement en faisant agir le zinc en copeaux sur une dissolution concentrée de bisulfite de soude, maintenue froide et à l'abri du contact de l'air. L'acide est alors combiné avec la soude à l'état de sel acide NaO, HO, S^{2O^2} ; il est mêlé avec du sulfite double de sodium et de zinc que l'on précipite par l'addition d'alcool où ce sel est insoluble. L'hydrosulfite acide de soude est un décolorant énergique ; il est très-avide d'oxygène. Il sert à doser l'oxygène dissous dans les eaux courantes : on les colore d'abord avec un peu de bleu d'aniline, et on verse la liqueur titrée d'hydrosulfite jusqu'à décoloration ; l'hydrosulfite n'agit sur le bleu d'aniline que lorsqu'il ne trouve plus d'oxygène à absorber.

On peut isoler l'acide hydrosulfureux en traitant ce sel par l'acide sulfurique

C'est un liquide d'un beau jaune orangé foncé, doué d'un pouvoir décolorant plus intense que l'acide sulfureux. Il est très-instable et se décompose spontanément ; la liqueur se trouble, dépose du soufre et devient incolore.

ACIDE SULFURIQUE

275. Composition. — L'acide sulfurique peut exister *anhydre* ou *hydraté*. A l'état anhydre, il a un intérêt purement scientifique ; à l'état hydraté (*acide normal*), c'est le plus important de tous les acides. Il est, de tous, le plus employé dans les arts, grâce à son énergie et au bas prix auquel on peut l'obtenir.

L'acide sulfurique anhydre, dissous dans l'acide normal, donne un liquide connu dans le commerce sous le nom d'acide *fumant* de Saxe ou de Nordhausen, parce qu'il a d'abord été préparé dans les environs de la petite ville de Nordhausen en Saxe.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE (SO³)

Équiv. en poids = 40.

Équiv. en vol. = 2 vol.

276. Préparation. — L'acide sulfurique anhydre peut s'obtenir en faisant passer un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux secs sur de la mousse de platine légèrement chauffée. Ce procédé n'étant pas assez rapide,

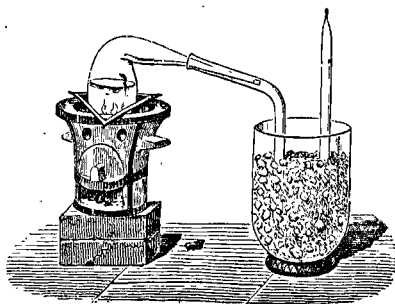


Fig. 173. — Préparation de l'acide sulfurique anhydre.

on préfère chauffer légèrement l'acide de Nordhausen, dans une petite cornue de verre (fig. 175), dont le col pénètre dans un tube en U, entouré d'un mélange réfrigérant. Il se dégage bientôt d'épaisses vapeurs, qui vont se condenser et cristalliser dans le tube refroidi. Pour conserver l'acide ainsi obtenu, il faut fermer à la lampe les deux extrémités du tube où on l'a recueilli.

Dans cette préparation, l'acide anhydre, qui bout à 55°, s'est simplement séparé de l'acide hydraté, bouillant à 325°.

277. Propriétés. — L'acide sulfurique anhydre est un corps solide, blanc, cristallisé en longues aiguilles soyeuses et brillantes comme de l'amiante ; récemment préparé, il fond à 18°, et se volatilise vers 35°. Il subit avec le temps une modification moléculaire, et ne fond plus qu'à 100°. Il suffit de le fondre pour lui rendre ses propriétés premières.

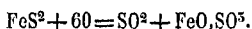
Sa densité à l'état solide est 1,97. À l'état de vapeur elle est 2,76.

Il est très-avide d'eau : projeté dans ce liquide, l'acide anhydre s'y dissout, en faisant entendre un bruit analogue à celui d'un fer rouge. Exposé à l'air, il répand d'épaisses fumées; parce que l'acide anhydre, très-volatil à la température ordinaire, émet des vapeurs qui se combinent avec la vapeur d'eau de l'atmosphère; l'acide hydraté, ainsi formé, n'étant pas volatil à la température ordinaire, se condense sous forme de brouillard.

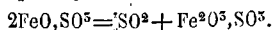
Il se combine avec l'oxygène sous l'influence de l'effluve électrique pour donner l'acide persulfurique $S^{2}O_7$ (M. Berthelot),

ACIDE DE NORDHAUSEN ($SO^5 + SO^5,HO$)

278. Préparation. — L'acide de Nordhausen s'obtient en Saxe par la calcination du sulfate de fer, qui se produit en même temps que de l'acide sulfureux, dans le grillage des pyrites à l'air :



Une partie de ce sulfate de fer cristallise; celui qui reste dans les eaux mères s'est partiellement transformé en sulfate de sesquioxyde de fer au contact de l'air. On évapore ces eaux à siccité, dans un courant d'air oxydant, de manière à changer tout le sulfate de protoxyde en sous-sulfate de sesquioxyde de fer ($Fe^2O^3, 2SO^5$). Le produit de la calcination est en réalité formé de sous-sulfate de sesquioxyde, avec un peu de sulfate de protoxyde et d'eau restée dans les parties de la masse les moins fortement chauffées. Ce mélange est introduit dans de petites cornues de terre, que l'on dispose (*fig. 174*) sur trois rangs dans un fourneau long (fourneau de galère). Ces cornues communiquent avec des récipients de même forme, placés à l'extérieur. Il se dégage d'abord un peu d'acide sulfureux provenant du sulfate de protoxyde de fer, qui n'avait pas été peroxydé à l'air :



Il se dégage ensuite de l'acide sulfurique anhydre et de l'acide sulfu-

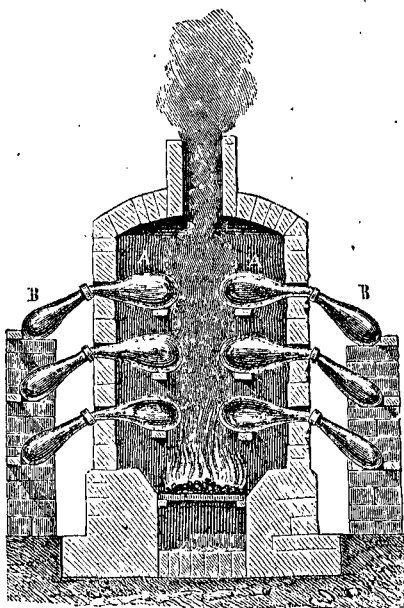
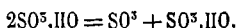


Fig. 174. — Préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen.

rique monohydraté, dont l'eau provient des portions du sulfate qui n'ont pas été complètement déshydratées. Il reste dans les cornues du sesquioxyde de fer, connu sous le nom de *colcothar* ou de *rouge d'Angleterre* et employé pour le polissage des glaces.

Depuis quelque temps, on fabrique une assez grande quantité d'acide fumant, en calcinant du bisulfate de soude préalablement desséché. Le résidu, formé de sulfate neutre, est transformé de nouveau en bisulfate par de l'acide sulfurique ordinaire.

279. Propriétés. Usages. — L'acide de Nordhausen est un liquide de consistance oléagineuse, qui répand à l'air d'abondantes fumées, dues à la vaporisation de l'acide anhydre. Il cristallise à la température ordinaire. Ses cristaux, séparés du reste du liquide, ne fondent plus qu'à 35°. Leur formule est



Cet acide a une application importante ; il sert, en teinture, à dissoudre l'indigo. On le préfère pour cet usage à l'acide monohydraté, quoique son prix soit au moins six fois plus élevé ; cela tient à ce qu'il dissout beaucoup plus d'indigo, et qu'il ne contient jamais de composés oxygénés de l'azote. Ces derniers, qui existent souvent dans l'acide ordinaire, détruisent une certaine quantité de matière colorante.

ACIDE SULFURIQUE NORMAL ($\text{SO}^5, \text{H}\text{O}$ ou $\text{S}^2\text{O}^6, 2\text{H}\text{O}$)

280. Historique. — L'acide sulfurique paraît avoir été connu au treizième siècle : Albert le Grand le désigne sous le nom d'*esprit de vitriol romain*. Sa préparation a été décrite, au quinzième siècle, par Basile Valentin ; mais ce n'est que depuis Lavoisier qu'on connaît sa composition exacte. On lui donne encore quelquefois les noms d'*huile de vitriol* ou d'*acide vitriolique*, qui rappellent son apparence et l'un de ses composés les plus importants : pendant longtemps on l'a retiré du *vitriol vert* (sulfate de fer).

281. État naturel. — L'acide sulfurique combiné avec les bases est très-commun dans la nature (ex. : sulfate de chaux, sulfate de baryte, etc.). Il existe à l'état libre dans quelques sources aux environs des volcans : telles sont, dans l'Amérique du Sud, les eaux du *Rio Vinagre*, qui sortent d'un volcan des Andes, et celles du *Ruiz*, qui sortent d'un volcan de la Nouvelle-Grenade. Les premières contiennent 1^{er}, 3475 d'acide sulfurique par litre, les secondes en contiennent 5^{er}, 18 par litre.

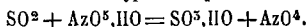
Cet acide résulte de l'oxydation lente par l'air humide du gaz sulfureux exhalé par les terrains volcaniques.

Cette même oxydation explique la présence de l'acide sulfurique dans les eaux des fleuves des grandes villes industrielles où l'on brûle de la houille renfermant toujours un peu de sulfure de fer. Ce sulfure produit en brûlant de l'acide sulfureux ; celui-ci, au contact de l'air humide

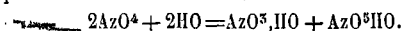
se transforme en acide sulfurique qui se retrouve dans les eaux de pluie.

282. Théorie de la préparation industrielle. — La préparation de l'acide sulfurique repose sur l'oxydation de l'acide sulfureux par les composés oxygénés de l'azote et sur les réactions qui se produisent entre les composés oxygénés de l'azote, l'air et la vapeur d'eau :

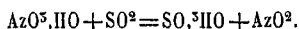
L'acide sulfureux oxydé par l'acide azotique concentré donne de l'acide sulfurique et de l'acide hypoazotique :



L'acide hypoazotique formé se convertit, sous l'influence de l'eau, en acide azotique et en acide azoteux :



L'acide azoteux oxyde l'acide sulfureux et donne de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote :



Enfin le bioxyde d'azote, s'emparant de l'oxygène de l'air, se transforme en acide hypoazotique :



L'acide hypoazotique formé dans cette dernière réaction se transformant, en présence de l'eau, en acide azoteux et acide azotique, les mêmes réactions se reproduisent.

REMARQUE. L'oxydation de l'acide sulfureux par l'acide azotique est rapide quand ce dernier est concentré, mais elle est lente quand cet acide est étendu, comme cela a généralement lieu dans l'atmosphère des chambres de plomb. L'acide azoteux, au contraire, oxyde rapidement l'acide sulfureux, même lorsqu'il est étendu. Il se produit d'ailleurs de l'acide azoteux, non-seulement dans la décomposition de l'acide hypoazotique au contact de l'eau, mais aussi par l'action d'une partie du bioxyde d'azote sur l'acide azotique (179), de sorte que l'acide azoteux paraît être le principal agent direct de l'oxydation de l'acide sulfureux. Le bioxyde d'azote est l'agent indirect de cette oxydation ; il prend à l'air l'oxygène qui, par l'intermédiaire des composés oxygénés de l'azote, ira se fixer sur l'acide sulfureux. Une quantité déterminée de ce gaz peut donc servir à transformer des masses indéfinies d'acide sulfureux en acide sulfurique, pourvu que l'air et la vapeur d'eau se renouvellent suffisamment. Mais si, théoriquement, on n'a besoin que d'une quantité donnée de bioxyde d'azote, il n'en saurait être de même dans l'exploitation industrielle. En effet, une partie des composés azotés s'échappent par la cheminée d'appel, et l'acide sulfurique en dissout une petite quantité.

282 bis. Expérience. — Pour montrer, dans les laboratoires, que l'oxygène fixé sur l'acide sulfureux peut être considéré comme emprunté à l'air, on fait l'expérience suivante : on emploie un grand ballon de verre A (fig. 175), de 10 litres environ de capacité, au fond duquel on met un peu d'eau, et dont le col est fermé par un bouchon traversé par

quatre tubes. L'un de ces tubes amène le gaz bioxyde d'azote provenant de l'appareil C; le second amène le gaz acide sulfureux produit en B; un troisième sert à insuffler de l'air. Ces trois premiers tubes descendent jusqu'au centre du ballon. Le quatrième aboutit seulement dans la partie supérieure du col: il est destiné à donner issue aux gaz chassés par l'insufflation.

Le bioxyde d'azote arrivant dans le ballon y produit des vapeurs ru-

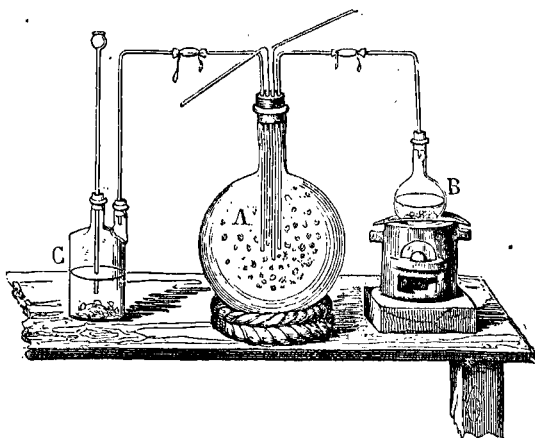
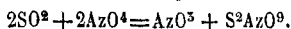


Fig. 175. — Réactions qui produisent l'acide sulfurique.

tilantes qui disparaissent bientôt, au contact de l'eau *préalablement chauffée*, et du gaz acide sulfureux. Quand les vapeurs rutilantes cessent de se produire, on insuffle de l'air, et les réactions recommencent immédiatement. La formation de l'acide sulfurique se constate facilement, en versant dans l'eau du ballon un sel soluble de baryte, qui donne un précipité blanc et insoluble de sulfate de baryte.

Quand on ne chauffe pas l'eau mise au fond du ballon, et qu'à l'aide d'une éponge mouillée on refroidit les parois pendant les réactions, une partie de l'acide hypoazotique, au lieu de passer à l'état d'acide azotique, réagit sur l'acide sulfureux: il forme des cristaux S^2AzO^9 , appelés *cristaux des chambres de plomb*, qui se déposent sur les parois du ballon:



Ces cristaux disparaissent en dégageant des vapeurs rutilantes, dès qu'en inclinant le ballon on les met en contact avec l'eau. Leur formation avertit que la préparation de l'acide sulfurique marche mal, faute d'eau; elle doit être évitée dans l'opération industrielle, car elle entraîne la perte de produits nitreux.

283. Fabrication dans les chambres de plomb. — La préparation industrielle de l'acide sulfurique s'effectue dans de grandes
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

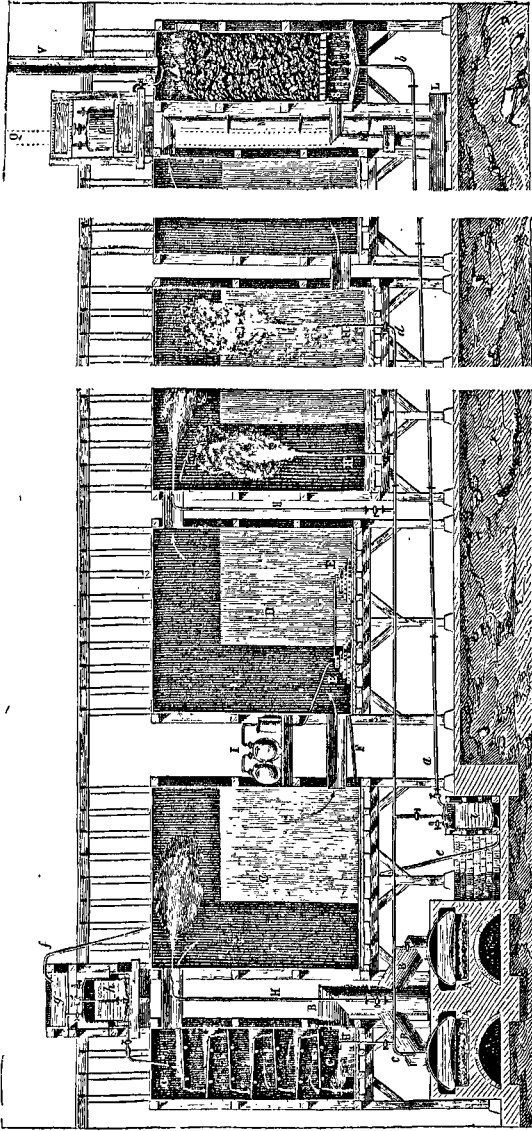


Fig. 176. — Fabrication de l'acide sulfurique dans des chambres de plomb.

chambres, dont les parois sont garnies de feuilles de plomb, soudées entre elles au chalumeau à gaz hydrogène (80, 2°).

La figure 176 représente une coupe générale des appareils. L'acide sulfureux y est produit par la combustion du soufre :

A, A, sont deux fourneaux accouplés dans lesquels on brûle du soufre *brut*, sur une large plaque de tôle. La chaleur dégagée dans cette combustion est employée à chauffer l'eau dans la chaudière, qui, par un système de tubes *c, d*, distribue la vapeur dans les différentes chambres. Le gaz acide sulfureux, entraînant de grandes quantités d'air, se rend par de larges tuyaux B, B, dans un tambour en plomb C, où sont disposées des tablettes sur lesquelles coule de l'acide sulfurique chargé de produits nitreux, dont l'origine sera indiquée plus loin.

Les réactions commencent immédiatement; elles se continuent dans a première chambre C', appelée le *dénitrificateur*.

Les gaz passent ensuite dans une deuxième chambre D, où ils rencontrent une double cascade E, E, d'acide azotique, tombant en nappe mince, de manière à présenter une grande surface de contact à l'acide sulfureux. L'acide sulfurique formé peut, en se condensant, dissoudre d'assez notables quantités de produits azotés; pour l'en débarrasser, on a disposé un conduit incliné qui ramène l'acide sulfurique dans la première chambre C, où les produits azotés subiront l'action de l'acide sulfureux en excès, ce qui justifie le nom de *dénitrificateur*, donné à cette première chambre.

L'acide sulfureux, l'excès d'air et l'acide hypoazotique, provenant de la décomposition de l'acide azotique, se rendent ensemble dans la *grande chambre* H, H, qui reçoit plusieurs jets de vapeur d'eau. C'est là que les gaz mélangés réagissent de la manière la plus complète, et que se forme la plus grande partie de l'acide sulfurique. Les réactions se terminent dans une dernière chambre destinée surtout à condenser l'acide formé, ainsi que les produits azotés qui, à une température élevée, seraient entraînés avec l'azote. La condensation se complète dans un réfrigérant L, L, entouré d'eau froide.

Pour arrêter les vapeurs nitreuses échappées à la condensation, on fait passer les gaz dans un *dernier tambour* R ou *colonne de Gay-Lussac*, en plomb, rempli de coke, sur lequel tombent de minces filets d'acide sulfurique, venant d'un réservoir supérieur O. Les gaz qui sortent de ce tambour sont formés de l'azote de l'air entraînant de petites quantités de produits nitreux; ils s'échappent par la cheminée d'appel V. Quant à l'acide qui s'est chargé de produits azotés en traversant ce dernier tambour, il descend par un tube *b, a*, dans un réservoir *i*, situé près des fourneaux. Dès que ce réservoir est plein, on ferme le robinet *r*, et on ouvre le robinet *r'*; la vapeur, exerçant une pression supérieure à une atmosphère, force l'acide à monter dans le réservoir supérieur *g*, d'où il coule sur les tablettes du premier tambour.

RÉSULTATS. — Dans cette disposition, la grande chambre peut avoir jusqu'à 1000 mètres cubes; la capacité de l'ensemble de l'appareil est

d'environ 1500 mètres cubes. On brûle en 24 heures environ 1000 kilogr. de soufre brut, et l'on produit une quantité d'acide qui correspond à 2950 ou 3000 kilogr. d'acide monohydraté. La quantité d'acide que l'on devrait obtenir en théorie, si le soufre était pur, serait 3060 : on réalise donc à peu près le rendement théorique, car le soufre brut employé n'est jamais pur.

La quantité d'acide azotique nécessaire pour cette production est d'environ 45 kilogr. ; le poids de l'eau introduite en vapeur a été de 2100 kil. ; le tirage a dû être réglé de manière à faire passer 6000 à 7000 mètr. cubes d'air.

284. Modifications. — Dans plusieurs usines, au lieu d'employer l'acide azotique liquide, on dispose, sur la plaque de tôle où brûle le soufre, des chaudières contenant un mélange d'azotate de soude et d'acide sulfurique. Sous l'influence de la chaleur dégagée par la combustion du soufre, l'acide sulfurique, réagissant sur l'azotate de soude, donne de l'acide azotique. Cet acide en vapeur, ainsi que l'acide sulfureux et l'excès d'air entraîné, sont à une très-haute température ; on est obligé de les refroidir en les faisant passer à travers un tube entouré d'eau froide. Ils arrivent alors dans le premier tambour qui, au lieu de tablettes, contient, dans toute sa hauteur, de gros morceaux de coke, offrant plus de surface à l'action des gaz chauds sur l'acide sulfurique nitreux.

Cette disposition économise les frais de fabrication et de condensation de l'acide azotique. Mais les tubes qui amènent l'acide azotique en vapeurs se corrodent très rapidement.

285. Emploi des pyrites. — Depuis quelques années, on tend à remplacer de plus en plus le soufre par les pyrites, qui, calcinées en présence d'un excès d'air, donnent l'acide sulfureux à très-bas prix¹.

La pyrite en poudre étalée sur les tablettes *c, d, e, f, g*, d'un four, (*fig. 177*), y est grillée par l'air qui, pénétrant par l'ouverture *l*, circule successivement sur tous les étages. Au moment de mettre un four en marche, on le chauffe avec un feu de bois placé sur la sole *t*. La chaleur

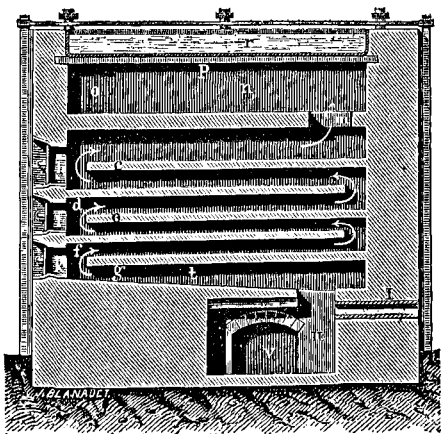


Fig. 177.— Four à pyrite en poudre des usines Malettra.

¹ Le grillage des pyrites donne un peu d'acide sulfurique anhydre produit par l'oxydation de l'acide sulfureux aux dépens de l'air en présence du peroxyde de fer qui s'est formé. (Plattner, Scheurer-Kestner.)

dégagée par la combustion du soufre de la pyrite suffit ensuite pour entretenir la température nécessaire au grillage.

Toutes les 4 heures, un ouvrier armé d'un râteau refoule dans le cendrier V la pyrite qui était étalée sur la sole *t*; puis il fait descendre celle de l'étage *g* sur la sole, celle de l'étage *f* sur l'étage *g*, et continue de même pour les autres étages; l'étage supérieur devenu libre reçoit une nouvelle couche de pyrite crue. Grâce à cette manipulation, la désulfuration de la pyrite peut être à peu près complète, la pyrite partiellement grillée rencontrant constamment de l'air d'autant plus riche en oxygène qu'elle est déjà plus désulfurée.

L'acide sulfureux qui en résulte passe, avec l'azote de l'air et l'oxygène non absorbé, dans la chambre *a* où il dépose les poussières entraînées, et de là se dirige par le conduit O, soit vers les chambres, soit vers la tour de Glover.

Comme les pyrites sont d'ordinaire un peu arsenicales, il se forme de l'acide arsénieux; ce corps, au contact de l'acide azotique, passe partiellement à l'état d'acide arsénique; il rend l'acide sulfurique impur.

On continue à employer le soufre lorsqu'on veut avoir de l'acide pur pour la pharmacie, etc.

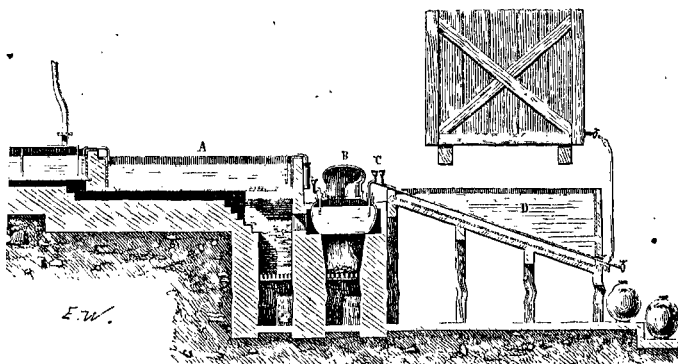


Fig. 178. — Concentration de l'acide sulfurique.

286. Concentration. — L'acide qui sort des chambres de plomb ne marque guère que 50° à 52° Baumé. Avant de le livrer au commerce, il faut lui faire subir une double concentration : dans une première opération, on l'évapore souvent, jusqu'à ce qu'il marque 60°, dans des bassines de plomb A (fig. 178) chauffées, soit directement, soit par les gaz sortant de fours à pyrite, et qui ont besoin de se refroidir avant d'arriver dans les chambres de plomb. On ne peut aller plus loin, parce que le plomb serait attaqué par l'acide. La concentration est continuée dans de grandes cornues de platine B, jusqu'à ce qu'il marque 66° Baumé. On le soutire

alors à l'aide d'un siphon dont la longue branche est refroidie par le courant d'eau passant dans la caisse D, et on le reçoit dans des touries en grès. Sa densité est alors 1,845. C'est dans cet état qu'on le livre au commerce au prix de 0^r,20 le kilogr.

286 bis. Tour de Glover. — On réalise aujourd'hui dans beaucoup d'usines la concentration, jusqu'à 60° B., de l'acide à 52° B. dans la tour de Glover (*fig. 179*), qui sert en même temps à dénitrifier l'acide sulfurique nitreux venant du tambour ou de la tour de Gay-Lussac. Les parois de cette tour sont formées de feuilles de plomb de 6 millimètres d'épaisseur, garnies intérieurement de briques très siliceuses, dont l'épaisseur va en diminuant au fur et à mesure qu'on l'élève. L'intérieur de la tour est rempli de gros silex laissant entr'eux de larges espaces vides. Dans la partie supérieure les silex sont remplacés par de gros fragments de coke. L'acide des chambres et l'acide sulfurique chargé de produits nitreux arrivent dans deux cuves différentes placées au sommet de la tour. Ces acides passent par les tubes *k* dans le distributeur *m* d'où ils se rendent par un grand nombre de conduits dans la partie supérieure *n* de la tour. En se mêlant à l'acide des chambres, l'acide sulfurique nitreux se trouve assez dilué pour pouvoir être complètement dénitrifié par l'action de la chaleur et de l'acide sulfureux. Celui-ci, arrivant très-chaud par l'ouverture *r* à la base de la tour, monte de bas en haut, s'empare peu à peu de l'eau de l'acide qui se concentre, détermine la dénitrification complète de l'acide sulfurique nitreux et, sortant par l'ouverture *u*, se rend enfin suffisamment refroidi, chargé de vapeurs nitreuses et de vapeur d'eau, dans la première chambre de plomb. L'acide sulfurique arrivé à la base de la tour marque 60° à 62° Baumé.

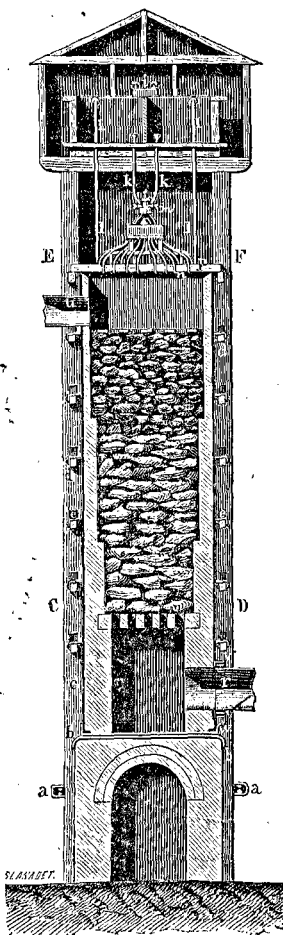


Fig. 179. — Tour de Glover.

On a de cette manière obtenu, outre la concentration de l'acide des chambres et la dénitrification de l'acide sulfurique de la tour de Gay-Lussac, un double résultat : abaissement très utile de la température des gaz

sortant des fours à pyrite, et économie dans la quantité de vapeur d'eau à fournir par la chaudière.

287. Impuretés. — L'acide sulfurique du commerce contient toujours des impuretés dont le poids peut s'élever jusqu'à 2 ou 3 pour 100 du poids de l'acide; ces impuretés sont surtout: du sulfate de plomb (provenant de l'attaque des bassines d'évaporation), des produits azotés, et enfin des acides arsénieux et arsénique, quand l'acide sulfureux résulte du grillage des pyrites arsenicales.

On reconnaît la présence du plomb en faisant passer un courant d'acide sulhydrique dans l'acide étendu de son poids d'eau; il se forme un précipité de sulfure noir.

Les produits azotés se reconnaissent à la coloration qu'ils donnent aux cristaux de sulfate de protoxyde de fer immergés dans l'acide sulfurique impur. Cette coloration, due à l'absorption du bioxyde d'azote par le sulfate, est rose, s'il y a seulement des traces de produits nitreux; elle devient brune, si ces produits sont en quantité notable.

La présence de l'arsenic se constate à l'aide de l'appareil de Marsh (255).

288. Purification. — Pour purifier l'acide sulfurique, on y fait passer, après l'avoir étendu de son poids d'eau, un courant d'acide sulhydrique qui précipite d'abord le plomb, puis l'arsenic. Au bout de 24 heures de repos, le précipité s'est rassemblé au fond du vase.

On se débarrasse des composés nitreux en ajoutant à l'acide un peu de sulfate d'ammoniaque; on a alors, sous l'influence d'une douce chaleur, dégagement d'azote et de protoxyde d'azote. La réaction est analogue à

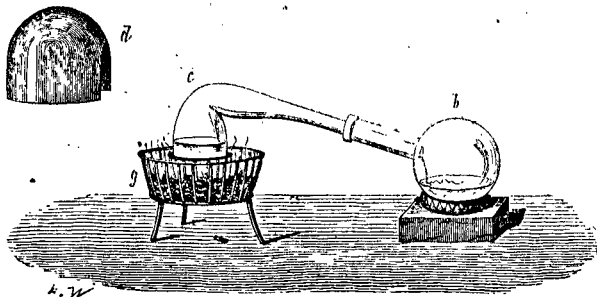


Fig. 180. — Distillation de l'acide sulfurique.

celle que nous avons produite en chauffant l'azotite (57) ou l'azotate d'ammoniaque (170).

Pour achever la purification de l'acide sulfurique, il faut le distiller dans une cornue de verre (fig. 180), communiquant avec un ballon refroidi. Cette distillation exige quelques précautions; car, à cause de la viscosité du liquide et de son adhérence pour le verre, les bulles de vapeur ne

prennent naissance qu'aux points les plus chauds, et à une température où leur force élastique est de beaucoup supérieure à la pression atmosphérique. Une fois formées, ces bulles se gonflent rapidement, et soulèvent brusquement le liquide qu'elles traversent, de sorte que celui-ci, en retombant, produit un choc capable de briser la cornue. On évite ces soubresauts en mettant au fond de la cornue quelques fils de platine qui permettent aux bulles de se former plus facilement et rendent l'ébullition plus régulière. On réussit encore mieux en chauffant la cornue latéralement, à l'aide d'une grille annulaire; les bulles se forment alors dans les points voisins de la surface. Un dôme *d* en tôle, recouvrant la panse de la cornue, empêche la vapeur de se condenser avant d'être arrivée dans le col incliné.

289. Propriétés physiques. — L'acide sulfurique ordinaire est un liquide incolore, inodore, d'une consistance oléagineuse. Sa densité est 1,84 à la température ordinaire (15°). Il se congèle vers -34° en beaux cristaux incolores; il entre en ébullition à 325° .

D'après M. Marignac, l'acide qui bout à 325° n'est pas réellement l'acide monohydraté, il contient environ $\frac{1}{12}$ d'équivalent d'eau de plus. Pour obtenir l'acide monohydraté, on peut mêler un peu d'acide anhydre à l'acide normal, ou encore déterminer plusieurs fois la solidification de l'acide normal en rejetant chaque fois l'acide non solidifié. On constate alors que la température de solidification s'élève de plus en plus, et on obtient enfin un acide qui ne fond plus qu'à $+10^{\circ},5$. Ce liquide est susceptible de présenter le phénomène de surfusion: il peut être refroidi jusqu'à 0° sans se solidifier, mais, à cette température, un cristal d'acide monohydraté suffit pour déterminer sa solidification rapide. L'acide monohydraté commence à bouillir à 290° en abandonnant un peu d'acide anhydre. La température s'élève ensuite jusqu'à 325° , où elle reste stationnaire.

290. Propriétés chimiques. — L'acide sulfurique est un acide excessivement énergique: étendu de mille fois son poids d'eau, il rougit encore la teinture de tournesol.

ACTION SUR L'EAU. — L'acide sulfurique se combine facilement avec l'eau. Exposé à l'air humide, il absorbe jusqu'à quinze fois son poids d'eau. On utilise cette propriété, soit pour dessécher les gaz en les faisant passer dans des tubes en U (*fig. 181*) contenant de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré, soit pour activer l'évaporation des dissolutions salines. Dans ce dernier cas, la dissolution est placée dans une capsule *a* (*fig. 182*) sur un triangle qui repose sur le vase *b*, contenant l'acide sulfurique concentré. Le tout est mis sur la platine de la machine pneumatique, on recouvre d'une cloche et on fait le vide. Les vapeurs sont alors absorbées par l'acide, au fur et à mesure qu'elles se produisent, et l'évaporation se termine très-rapidement.

Quand on mêle de l'eau et de l'acide sulfurique, il se produit une élé-

vation de température qui peut dépasser 100° . On doit verser l'acide lentement dans l'eau, et agiter constamment, pour éviter toute projection. En versant l'eau dans l'acide concentré, on déterminerait de véritables explosions. — Dans la combinaison de l'acide avec l'eau, il y a toujours *contraction* : le volume de l'acide étendu est moindre que la somme des volumes occupés par les deux liquides avant le mélange. Le maximum de contraction correspond à la combinaison de 1 équiv. d'acide monohydraté avec 2 équiv. d'eau : c'est pour cette raison qu'on regarde

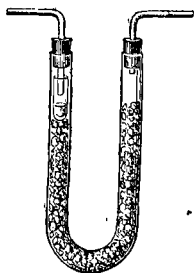


Fig. 181. — Tube à ponce imbibée d'acide sulfurique pour dessécher les gaz.

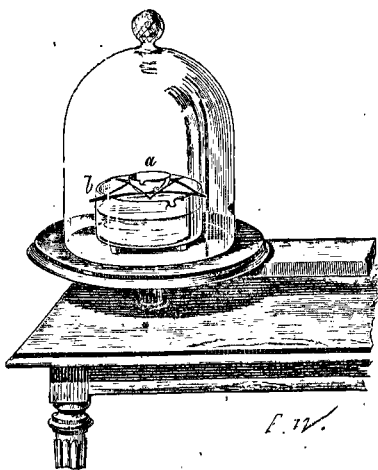


Fig. 182. — Évaporation rapide d'une dissolution saline dans le vide en présence de l'acide sulfurique.

SO^5 , $3H^O$ comme un hydrate défini, et non comme un simple mélange.

On obtient un autre hydrate défini SO^5 , $2H^O$, en mêlant un équivalent d'acide monohydraté avec un équivalent d'eau. En effet, ce corps refroidi cristallise en prismes hexagonaux, fusibles à $8^{\circ},5$.

L'action de l'acide sulfurique sur l'eau suffit pour déterminer la fusion de la glace. Il se produit ici deux phénomènes distincts :

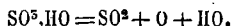
- 1° La combinaison, qui détermine une production de chaleur ;
- 2° La fusion de la glace, qui entraîne une absorption de chaleur.

Suivant que l'un ou l'autre de ces deux effets l'emporte, il y a élévation ou abaissement de température : ainsi, 1 kilogr. de glace et 4 kilogr. d'acide en se mêlant élèvent la température à près de 100° ; on obtient, au contraire, un froid de -20° en mêlant 4 parties de glace avec 1 partie d'acide.

L'acide sulfurique, enlevant les éléments de l'eau, carbonise le bois, détruit les tissus organiques et produit, quand il est introduit dans l'estomac, une altération trop rapide pour qu'on puisse espérer la combattre.

291. Décomposition. — L'acide sulfurique est décomposable par la chaleur en acide sulfureux, oxygène et eau ; nous avons vu (51 , 2°) que,

si l'acide arrive au contact de fragments de porcelaine chauffés au rouge, il se décompose en oxygène, eau et acide sulfureux :

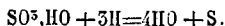


Il est réduit par les corps qui, comme l'hydrogène, le charbon et la plupart des métaux, dégagent beaucoup de chaleur en se combinant avec l'oxygène.

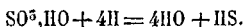
HYDROGÈNE. — *L'hydrogène*, passant avec des vapeurs d'acide sulfurique dans un tube de porcelaine chauffé, donne de l'eau, et de l'acide sulfureux ou du soufre, suivant les quantités relatives d'hydrogène et d'acide. Quand l'acide est en excès, on a :



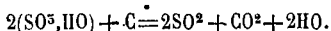
Si c'est l'hydrogène, la réaction est différente :



Enfin, si, l'hydrogène étant en excès, la température est inférieure à celle où l'acide sulfhydrique se décompose, on a :

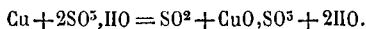


CARBONE. — Le *charbon* en menus fragments, chauffé avec de l'acide sulfurique dans un ballon de verre, donne de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique :



Cette réaction sert à préparer la dissolution d'acide sulfureux (268).

MÉTAUX. — Parmi les *métaux*, l'or et le platine sont sans action sur l'acide sulfurique. L'argent, le mercure et le cuivre donnent, avec l'acide sulfurique concentré, de l'acide sulfureux (268) et un oxyde qui s'unit à la portion d'acide non décomposée pour donner un sulfate :



Ces métaux n'ont pas d'action sur l'acide étendu.

Le fer, le zinc et tous les métaux qui décomposent l'eau à froid produisent, avec l'acide étendu, un dégagement d'hydrogène (271). Quand l'acide est concentré, l'hydrogène, au lieu de se dégager, réagit, avec élévation de température, sur l'acide sulfurique, et produit du soufre ou de l'acide sulfhydrique.

292. Composition. — L'analyse de l'acide sulfurique comprend deux parties distinctes : 1° la détermination de la quantité d'eau contenue dans un acide hydraté ; 2° la détermination des quantités relatives de soufre et d'oxygène qui entrent dans l'acide sulfurique anhydre.

Pour doser l'eau contenue dans l'acide sulfurique, on verse un certain poids de cet acide sur un excès connu d'oxyde de plomb ; on évapore, on calcine et on pèse le résidu. La différence entre le poids de ce résidu et la somme des poids de l'acide sulfurique et de l'oxyde de plomb représente le poids de l'eau.

Pour connaître la composition de l'acide anhydre, on fait passer des vapeurs de cet acide dans un tube de porcelaine rempli de fragments de même matière, et chauffé au rouge. On recueille un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène. Une dissolution de potasse, introduite dans ce mélange, réduit le volume gazeux au tiers. Il y a donc 2 vol. d'acide sulfureux pour 1 vol. d'oxygène.

2 vol. d'acide sulfurique sont donc formés de 2 vol. d'acide sulfureux et de 1 vol. d'oxygène, ou, ce qui revient au même, de 1 vol. de vapeur de soufre et de 3 vol. d'oxygène, car l'acide sulfureux contient son volume d'oxygène.

Or, si à la densité de l'acide sulfureux	2,254
On ajoute la demi-densité de l'oxygène.	0,553
	2,787
On obtient la densité de l'acide sulfurique.	2,787

293. Applications. — L'acide sulfurique est de tous les acides, le plus employé dans les laboratoires et dans l'industrie, ses usages s'accroissent tous les jours : aussi ne pourrions-nous qu'indiquer sommairement ici ses principales applications, renvoyant, pour tous les détails, aux différents chapitres auxquels ils se rapportent.

Grâce à sa fixité, l'acide sulfurique sert à la préparation des acides volatils, comme l'acide carbonique (**131**), l'acide azotique (**190**), l'acide chlorhydrique (**363**), etc. L'insolubilité du sel qu'il forme avec la chaux le fait employer dans la préparation du phosphore (**208**) et des acides citrique, tartrique et stéarique. Il est utilisé dans la fabrication des aluns, des sulfates de fer, de cuivre et de mercure.

L'acide sulfurique très-étendu sert, avec le zinc, à la préparation du gaz hydrogène (**71**) et à la production des courants électriques employés dans la galvanoplastie, dans la dorure, dans l'argenture et dans la télégraphie.

A un plus grand degré de concentration, il décape à froid le cuivre et l'argent. — A chaud, il sert à affiner les métaux précieux.

En réagissant sur le sel marin, l'acide sulfurique donne, en même temps que de l'acide chlorhydrique, le sulfate de soude nécessaire à la préparation de la soude, et partant, à la fabrication du savon, du verre à vitre, du verre à glaces, etc.

Nous rencontrerons l'acide sulfurique dans la préparation de la garance, dans la fabrication du sucre de fécule et dans l'épuration des huiles. — En résumé, il n'est presque pas un corps à l'occasion duquel nous n'ayons à rappeler un usage de cet acide.

294. Acide persulfurique (S^2O^7). — Cet acide, découvert par M. Berthelot, s'obtient en faisant agir l'effluve électrique sur un mélange à volumes égaux de gaz acide sulfureux et d'oxygène secs ; il reste de l'oxygène :

L'acide sulfurique anhydre et l'oxygène produisent également l'acide persulfurique dans les mêmes circonstances.

L'acide persulfurique se forme à l'état dissous dans l'électrolyse des dissolutions moyennement concentrées d'acide sulfurique. Il se produit aussi dans l'action de l'eau oxygénée sur l'acide sulfurique concentré.

Il cristallise à une température voisine de zéro, soit en cristaux grenus, soit en longues aiguilles transparentes, minces et flexibles. Il se conserve pendant plusieurs jours à la température de 0°. Sa dissolution aqueuse se décompose plus rapidement; la présence d'un grand excès d'acide sulfurique en augmente la stabilité.

L'acide persulfurique se dissout dans l'acide sulfurique concentré sans dégager d'oxygène. Au contact de l'eau, il se dissout avec effervescence en dégageant de l'oxygène.

Avec l'eau de baryte, il se décompose partiellement en donnant du sulfate de baryte et dégageant de l'oxygène; une autre portion forme du persulfate de baryte soluble, qui se décompose ensuite lentement.

L'acide persulfurique oxyde à froid l'acide sulfureux, l'iodure de potassium, le sulfate de protoxyde de fer, le protochlorure d'étain. Il n'oxyde à froid ni l'acide arsénieux ni l'acide oxalique.

ACIDE HYPOSULFUREUX (S²O²,HO)

295. Production des hyposulfites. — L'acide hyposulfureux n'a pu être étudié à l'état libre, parce qu'il se décompose, au milieu de sa dissolution, en soufre et acide sulfureux. Quand on verse de l'acide chlorhydrique dans une dissolution d'un hyposulfite alcalin, la liqueur, qui reste quelques instants limpide, devient bientôt laiteuse par suite de la mise en liberté du soufre; en même temps, elle dégage de l'acide sulfureux :



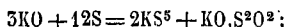
Cependant, si on traite de l'hyposulfite de plomb, en suspension dans l'eau froide, par un courant d'acide sulfhydrique, l'acide hyposulfureux peut se conserver, sans altération, pendant plusieurs heures.

Les hyposulfites prennent naissance, soit par l'oxydation lente du soufre en présence des bases, soit par la réduction des sulfites; exemples :

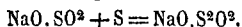
1° Oxydation du bisulfure de calcium à l'air :



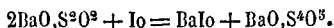
2° Ébullition d'une dissolution de potasse avec de la fleur de soufre :



3° Réduction du sulfite de soude par le soufre à l'ébullition :



PROPRIÉTÉS. — Les hyposulfites solubles décolorent la solution alcoolique d'iode, avec formation d'un iodure et d'un tétrathionate :



Cette réaction est caractéristique.

Ils dissolvent les chlorure, bromure et iodure d'argent. La photographie utilise cette propriété : le papier (ou la plaque photographique), imprégné du

composé d'argent, est plongé dans une dissolution d'hyposulfite de soude après avoir été exposé à la lumière solaire dans la chambre obscure. Les chlorure, bromure et iodure d'argent, qui n'ont pas subi l'action de la lumière, se dissolvent, tandis que la partie altérée par la lumière se change en sulfure d'argent insoluble. La photographie utilise également un hyposulfite double d'or et de soude ($\text{AuO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 3\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 4\text{HO}$) obtenu par MM. Fordos et Gélis.

ACIDE HYPOSULFURIQUE ($\text{S}^2\text{O}^5, \text{HO}$)

296. Préparation. Propriétés. — L'acide hyposulfurique, découvert par Gay-Lussac et Welter en 1819, s'obtient en décomposant par l'acide sulfurique l'hyposulfate de baryte ¹ en dissolution. La liqueur est évaporée dans le vide jusqu'à ce qu'elle ait une densité égale à 1,347; si on continue l'évaporation, il y a décomposition lente.

On a ainsi un liquide incolore, de consistance sirupeuse, inaltérable à froid par l'oxygène, par le chlore et par l'acide azotique. Ces réactifs le transforment à chaud en acide sulfurique. C'est un acide monobasique.

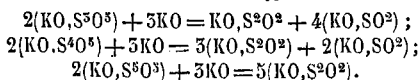
Les hyposulfates sont tous solubles dans l'eau; soumis à l'action de la chaleur, ils donnent de l'acide sulfureux et un sulfate. Ils cristallisent en prismes hexagonaux; ils sont hémihédriques et jouissent du pouvoir rotatoire. (M. Papo, M. Bichat.)

SÉRIE THIONIQUE

297. Composition. — L'acide hyposulfurique, combiné avec du soufre, forme trois acides présentant entre eux de grandes analogies :

$\text{S}^3\text{O}^5, \text{HO}$	acide hyposulfurique monosulfuré, ou acide trithionique.
$\text{S}^4\text{O}^5, \text{HO}$	— — bisulfuré — tétrathionique.
$\text{S}^5\text{O}^5, \text{HO}$	— — trisulfuré — pentathionique.

Ces trois acides sont liquides et incolores, monobasiques; ils se décomposent spontanément à froid par la concentration dans le vide; ils se décomposent à l'ébullition, même quand ils sont étendus. Ils sont attaqués à froid par l'oxygène, par le chlore et par l'acide azotique. Tous sont transformés par la potasse, à température peu élevée, en sulfite et en hyposulfite :

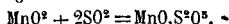


A chaud, ils donnent avec la potasse un sulfate et un hyposulfate, avec production de sulfure pour les deux derniers.

On les obtient en traitant leur sel de baryte par l'acide sulfurique étendu.

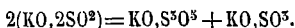
298. Préparation des sels. — 1° Le trithionate de potasse a été obtenu

¹ Pour obtenir l'hyposulfate de baryte, on prépare d'abord l'hyposulfate de manganèse en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau froide tenant en suspension du bioxyde de manganèse :

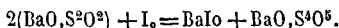


Il se produit en même temps un peu de sulfate de manganèse, si la température n'est pas très-voisine de 0°. On ajoute ensuite à la liqueur du sulfure de baryum, qui précipite le manganèse à l'état de sulfure, et l'acide sulfurique à l'état de sulfate.

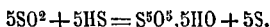
par Langlois en faisant digérer, à 50°, du soufre avec du bisulfite de potasse; la liqueur se colore d'abord en jaune, puis se décolore :



2° Le tétrathionate de baryte a été préparé par Fordos et Gélis en faisant agir l'iode sur l'hyposulfite de baryte. Le tétrathionate de baryte cristallise; on enlève l'iode et l'iodure de baryum par l'alcool :



3° L'acide pentathionique se produit dans l'action de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux, ces deux gaz arrivant à volumes égaux dans de l'eau tiède :



Dans les pentathionates, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 5 à 1, tandis que, dans les hyposulfites, il est de 2 à 1.

La solution alcoolique d'iode n'est pas décolorée par les pentathionates, tandis qu'elle l'est par les hyposulfites.

ACIDE SULFHYDRIQUE

HS = 17 correspond à 2 vol.

H²S² = 34 correspond à 4 vol.

299. Historique. — Le gaz acide sulfhydrique a été étudié, en 1773, par Rouelle, qui l'appela *air puant*, à cause de son odeur fétide. Scheele ayant reconnu sa composition en 1777, le nomma *hydrogène sulfuré*.

300. Préparation.

1° On prépare ordinairement l'acide sulfhydrique, en décomposant le sulfure de fer, FeS, par un acide étendu, l'acide sulfurique, par exemple. L'appareil que l'on emploie est analogue à celui qui sert à la préparation de l'hydrogène. Dans un flacon (*fig.* 183) à une tubulure latérale, rempli aux deux tiers d'eau, on met du sulfure de fer en fragments (100 gr. environ). On verse ensuite par le tube

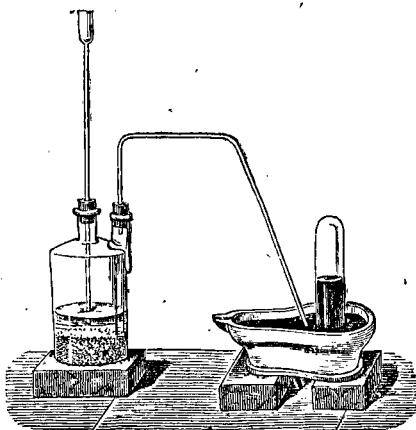
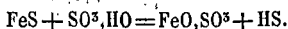


Fig. 185. — Préparation de l'acide sulfhydrique par le sulfure de fer.

à entonnoir de l'acide sulfurique; il se produit du sulfate de fer et du gaz acide sulfhydrique qui se dégage : on le recueille sur la cuve à mercure :



On peut, dans cette préparation, comme dans celle de l'hydrogène, remplacer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique. On trouve un avan-

tage à cette modification : c'est que le chlorure de fer est très-soluble tandis que le sulfate cristallise facilement et, enveloppant le sulfure de fer, arrête la réaction. On a alors :



Le gaz ainsi préparé n'est pas pur ; il contient un peu d'hydrogène parce qu'il y a toujours un peu de fer libre dans le sulfure de fer employé. Ce sulfure est obtenu en projetant, dans un creuset chauffé au rouge, un mélange de poids égaux de soufre en fleur et de fer en limaille. La combinaison s'effectue, mais il peut rester un peu de fer libre.

2° Pour obtenir l'acide sulfhydrique parfaitement pur, on chauffe dans un ballon (fig. 184) du sulfure d'antimoine naturel avec de l'acide chlor

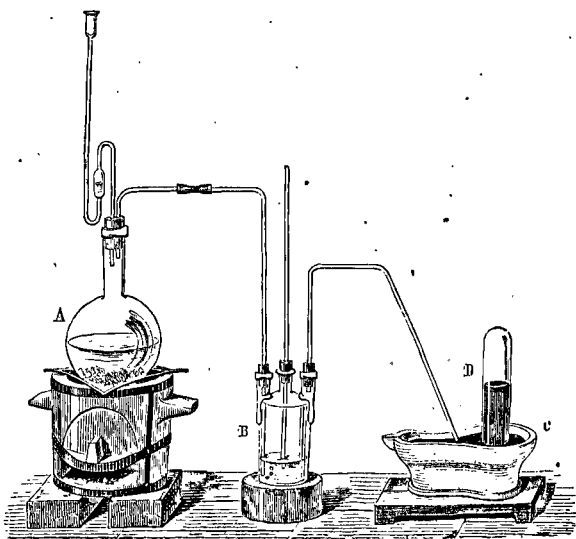
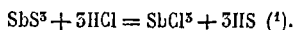


Fig. 184. — Préparation de l'acide sulfhydrique par le sulfure d'antimoine.

hydrique concentré. Il se produit dans cette réaction du chlorure d'antimoine et de l'acide sulfhydrique :



Comme le gaz peut, en se dégageant, entraîner un peu d'acide chlorhydrique, il faut le faire passer dans un flacon laveur, contenant de l'eau ou une dissolution d'un sulfure alcalin ; il se dessèche ensuite

¹ On exprime quelquefois cette réaction par la formule $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 3\text{HCl} = \text{Sb}^2\text{Cl}^3 + 3\text{H}_2\text{S}$; on a substitué la formule Sb_2S_3 à Sb^2S^3 , ce qui revient à prendre pour équivalent de l'antimoine $\text{Sb} = 120$ au lieu de prendre $\text{Sb} = 60$, afin que les formules des composés de l'antimoine soient analogues à celles des composés correspondants de l'arsenic, qui leur sont isomorphes.

en traversant une éprouvette à pied pleine de chlorure de calcium. On le reçoit sur la cuve à mercure.

301. Propriétés physiques. — L'acide sulfhydrique est un gaz incolore, d'une odeur fétide, rappelant celle des œufs pourris. Sa densité est 1,1912; par suite, un litre de ce gaz pèse $1^{\text{er}},293 \times 1,1912 = 1^{\text{er}},540$. Un litre d'eau en dissout $4^{\text{m}},37$ à 0°, et seulement 3 litres à la température de 15°. L'alcool en dissout près de 18 fois son volume à 0° et 12 fois son volume à 10°.

La dissolution d'acide sulfhydrique est constamment utilisée dans les laboratoires ; on l'obtient en faisant passer un courant de ce gaz dans l'appareil de Woulf, dont les flacons doivent contenir de l'eau bouillie, *bien privée d'air*.

L'acide sulfhydrique se liquéfie sous une pression de 16 atmosphères, à la température de 0°. Pour faire l'expérience, on met du bisulfure d'hydrogène dans l'une des branches (fig. 185) d'un tube en verre vert recourbé, et on ferme l'autre branche à la lampe d'émailleur. La décomposition du bisulfure se fait spontanément à la température ordinaire, en soufre et en acide sulfhydrique. L'acide sulfhydrique se liquéfie par suite de la pression qu'il exerce sur lui-même, et le soufre cristallise en octaèdres :

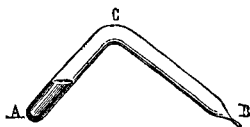


Fig. 185. — Liquéfaction de l'acide sulfhydrique.



L'acide liquéfié a une densité égale à 0,9 ; il se solidifie, à -85° , dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, en cristaux incolores.

302. Propriétés chimiques. — L'acide sulfhydrique est un acide faible ; il fait passer la teinture de tournesol au rouge vineux. Il est décomposable, par la chaleur, en soufre et en hydrogène. L'électricité le décompose de même. Le soufre et l'hydrogène chauffés en vase clos à 440° donnent de l'acide sulfhydrique¹.

ACTION DES CORPS SIMPLES. — Les metalloïdes électro-négatifs, comme l'oxygène, le chlore et le brome, qui dégagent plus de chaleur que le soufre en se combinant à l'hydrogène, décomposent l'acide sulfhydrique et s'emparent de l'hydrogène. Les métaux, qui en se combinant au soufre dégagent plus de chaleur que l'hydrogène, décomposent l'acide sulfhydrique, prennent le soufre et mettent l'hydrogène en liberté.

1° OXYGÈNE ET AIR SECS. — L'oxygène et l'air secs n'ont aucune action sur l'acide sulfhydrique sec à la température ordinaire ; mais ces gaz réagissent en présence d'un corps enflammé ; il se forme alors de l'eau et de l'acide sulfureux :



La réaction est complète, quand il y a au moins 3 vol. d'oxygène pour

¹ La combinaison $\text{H} + \text{S} = \text{HS}$ gazeux dégage 3600 calories.

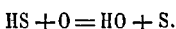
— $\text{H} + \text{S} = \text{HS}$ dissous 5900 —

2 vol. d'acide sulfhydrique. Les gaz mélangés dans ces proportions détonent à l'approche d'une bougie.

Un charbon imprégné de gaz acide sulfhydrique produit de même une détonation quand on le plonge dans un flacon plein d'oxygène.

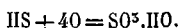
Si le gaz acide sulfhydrique est contenu dans une éprouvette étroite, et qu'on l'enflamme à l'ouverture, l'hydrogène brûle, mais le soufre ne brûle que partiellement, parce que l'oxygène n'arrive pas en quantité suffisante: un dépôt de soufre se forme sur les parois.

2° OXYGÈNE ET AIR HUMIDES. — En présence de l'eau, l'oxygène et l'air décomposent l'acide sulfhydrique à la température ordinaire: une dissolution d'acide sulfhydrique, conservée dans un flacon imparfaitement rempli, se décompose peu à peu: l'oxygène de l'atmosphère du flacon s'empare de l'hydrogène de l'acide, pour former de l'eau; le soufre se dépose sous forme de poussière blanche au fond du flacon:



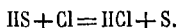
C'est pour cette raison qu'on doit toujours faire la dissolution d'acide sulfhydrique avec de l'eau bouillie et la conserver dans les flacons pleins, à l'abri du contact de l'air.

En présence des corps poreux, l'action de l'oxygène est plus complète: il se forme de l'eau et de l'acide sulfurique:



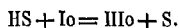
M. Dumas a montré que ce phénomène se produit constamment dans les établissements d'eaux minérales sulfureuses: les toiles qui séparent les baignoires s'imprègnent très-rapidement d'acide sulfurique, formé dans les tissus, aux dépens de l'acide sulfhydrique et de l'air humide: aussi ces toiles sont-elles rapidement détruites.

CHLORE. — Le chlore décompose l'acide sulfhydrique gazeux ou dissous en donnant de l'acide chlorhydrique:



Cette réaction est utilisée pour détruire l'acide sulfhydrique. Le brome agit comme le chlore.

IODE. — L'iode ne décompose pas l'acide sulfhydrique gazeux, mais il décompose l'acide sulfhydrique en dissolution. L'action de l'iode sur l'acide sulfhydrique en dissolution est utilisée pour préparer l'acide iodhydrique (392), et pour doser le soufre contenu dans les eaux minérales:



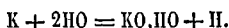
127 grammes d'iode précipitent 16 grammes de soufre. Si donc on dissout 1^{gr},27 d'iode dans un litre d'eau, 1 centimètre cube de cette liqueur précipitera 0^{gr},00016 de soufre. La précipitation du soufre est complète au moment où l'iode colore l'empois d'amidon ajouté à l'eau minérale soumise à l'analyse.

MÉTAUX. — Parmi les métaux, l'or et le platine n'ont pas d'action sur le gaz acide sulfhydrique; le cuivre, le plomb et l'étain le décomposent à la température ordinaire; l'argent et le mercure (M. Berthelot) le décomposent vers 550°, en produisant un sulfure et de l'hydrogène.

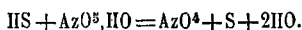
Le potassium forme, avec l'acide sulfhydrique, un sulfhydrate de sulfure. La moitié seulement de l'hydrogène est mise en liberté :



Cette réaction est tout à fait analogue à celle que présente l'eau HO en présence du potassium :

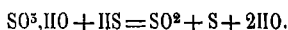


COMPOSÉS OXYGÉNÉS. — L'acide sulfhydrique décompose l'acide azotique :

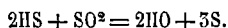


L'acide azotique fumant, versé dans une grande éprouvette pleine de gaz acide sulfhydrique en détermine l'inflammation.

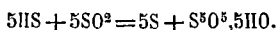
L'acide sulfhydrique décompose aussi l'acide sulfurique concentré, surtout à chaud, en donnant du soufre et de l'acide sulfureux :



ACIDE SULFUREUX. — Il n'agit pas sur l'acide sulfureux à la température ordinaire, si les deux gaz sont secs; mais, si les deux gaz passent dans un tube de porcelaine chauffé, il se produit du soufre et de l'eau :



Quand les gaz sont humides, ils se décomposent, même à la température ordinaire, en produisant du soufre, de l'eau et un acide qu'on appelle acide pentathionique :



On utilise cette réaction dans les usines où l'on produit de grandes quantités d'acide sulfhydrique, dans celles, par exemple, où l'on prépare le chlorure de plomb par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le sulfure de plomb naturel (galène). A cet effet, on grille des pyrites qui donnent de l'acide sulfureux, et on fait arriver ce gaz, avec l'acide sulfhydrique, dans un grand cuvier plein d'eau chaude.

OXYDES MÉTALLIQUES. — Le gaz acide sulfhydrique est absorbé par le bioxyde de manganèse et par le bioxyde de plomb.

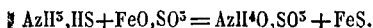
Il forme, avec la potasse, du sulfure de potassium et de l'eau.

303. Action physiologique. — Le gaz acide sulfhydrique est un poison violent; il n'a pas besoin d'être pur pour être dangereux. Mélangé à l'air dans la proportion de $\frac{1}{1500}$, il détermine presque instantanément la mort d'un oiseau; dans la proportion de $\frac{1}{800}$, il asphyxie un chien en quelques minutes; $\frac{1}{200}$ suffit pour causer la mort d'un cheval. Son odeur fétide avertit de sa présence lorsqu'il est en très-petite quantité; mais,

quand il se produit subitement en grande abondance, comme, par exemple, au moment de l'ouverture d'une fosse d'aisance, où il est mêlé à du sulfhydrate d'ammoniaque aussi dangereux que lui, son action est instantanée. Les ouvriers tombent sans connaissance, avant d'avoir pu faire un pas pour fuir ce fléau, qu'ils appellent le *plomb*.

Pour ranimer les personnes asphyxiées par ce gaz, il faut les exposer au grand air et leur faire respirer de très-petites quantités de chlore, qu'on produit en mettant du chlorure de chaux dans un linge imbibé d'eau acidulée par du vinaigre.

On peut détruire l'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque des fosses d'aisance à l'aide d'une dissolution de sulfate de fer mêlée d'un peu de chaux; le sulfate de fer et le sulfhydrate d'ammoniaque donnent du sulfate d'ammoniaque et du sulfate de fer :



La chaux retient l'acide sulfhydrique libre.

304. Composition. — Dans une cloche courbe (*fig*, 186) contenant

un volume déterminé de gaz acide sulfhydrique sur le mercure, on fait passer un morceau d'étain que l'on chauffe pendant environ 20 minutes. L'acide est décomposé; le soufre se combine avec l'étain, et l'hydrogène est mis en liberté. On constate que le volume du gaz n'a pas changé; l'acide sulfhydrique contient donc son volume d'hydrogène. Pour connaître le volume de vapeur de soufre qui se trouvait combiné à cet hydrogène, on se sert des densités :



Fig. 186. — Analyse de l'acide sulfhydrique.

Si de la densité de l'acide.	1,4912
On retranche celle de l'hydrogène.	0,0692

Il reste la demi-densité de vapeur du soufre. 1,1220

Donc 2 vol. de gaz acide sulfhydrique sont formés de 2 vol. d'hydrogène combinés avec 1 vol. de vapeur de soufre; la formule est par conséquent HS. Cette composition est tout à fait semblable à celle de l'eau; elle confirme les analogies que nous avons signalées entre ces deux corps.

305 État naturel. — Les eaux minérales, dites *eaux sulfureuses*, telles que celles d'Aix en Savoie, de Bagnères de Luchon, de Barèges, d'Enghien, etc., dégagent constamment de l'acide sulfhydrique provenant de l'action de l'acide carbonique de l'air ou du sol sur les sulfures alcalins qu'elles contiennent.

Dans certaines contrées volcaniques, et particulièrement sur les bords du lac d'Agnano et à la solfatare de Pouzzoles, il se dégage des fumées

épaisses, connues sous le nom de *fumeroles*; elles sont formées par de la vapeur d'eau et de l'acide sulfhydrique entraînant du soufre pulvérisé. Ce soufre paraît dû à l'action de l'air sur l'acide sulfhydrique, en présence de la vapeur d'eau.

Il se produit encore de l'acide sulfhydrique toutes les fois que des eaux chargées de sulfates se trouvent au contact de matières organiques : les sulfates sont réduits à l'état de sulfures, et l'acide carbonique en chasse l'acide sulfhydrique; c'est ce qu'on observe dans la boue des rues, où le sulfate de chaux est réduit par les matières organiques contenues dans les eaux ménagères. Une nouvelle source d'acide sulfhydrique résulte de la décomposition de la houille et de toutes les matières qui, comme les œufs et les matières fécales, contiennent du soufre.

Les eaux de pluie entraînent l'acide sulfhydrique qu'elles rencontrent dans l'atmosphère, et ramènent dans le sol le soufre que les végétaux lui avaient emprunté.

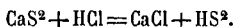
305 bis. Applications. — L'acide sulfhydrique sert, dans les laboratoires, pour l'analyse des dissolutions métalliques (1144).

C'est à l'acide sulfhydrique que certaines eaux minérales doivent les propriétés qui les font employer, soit en bains pour les maladies de la peau, soit à l'intérieur pour les affections du larynx.

Thénard a proposé l'emploi d'un courant de gaz acide sulfhydrique pour détruire les animaux nuisibles, comme les rats, qui se réfugient sous terre. On introduit, dans ce cas, le tube à dégagement dans l'ouverture du terrier, où on l'assujettit à l'aide d'un peu de plâtre.

BISULFURE D'HYDROGÈNE (HS² ou H²S²)

306. Préparation. — Pour obtenir le bisulfure d'hydrogène, on commence par préparer du bisulfure de calcium en faisant bouillir dans un ballon de verre, pendant une heure, 200 grammes de soufre en fleur avec 200 grammes de chaux éteinte et 1 litre d'eau. En laissant ensuite reposer, on a une dissolution jaune rougeâtre de bisulfure de calcium, contenant toujours un peu de sulfure plus sulfuré. Cette dissolution est versée dans de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, contenu dans un grand entonnoir fermé à sa partie inférieure. Il se produit du chlorure de calcium et du bisulfure d'hydrogène qui se réunit en un liquide huileux de couleur jaune au fond du vase. La réaction peut être représentée par la formule :



Le soufre provenant des sulfures de calcium plus sulfurés est dissous par le bisulfure d'hydrogène et diminue sa fluidité.

307. Propriétés. — Le bisulfure d'hydrogène est un liquide jaune d'une odeur désagréable; il ne se solidifie pas à -20° .

Le bisulfure d'hydrogène brûle au contact de l'air et d'une bougie enflammée, en donnant de l'eau et de l'acide sulfureux.

Ses propriétés chimiques rappellent celles du bioxyde d'hydrogène : comme ce dernier, il se décompose lentement à la température ordinaire, et sa décom-

position est accélérée par l'élévation de la température. Il se produit de l'acide sulfhydrique et du soufre qui se dépose en cristaux droits à base rectangulaire.

Les corps pulvérents, tels que le charbon, l'or et le platine, décomposent le bisulfure d'hydrogène comme ils décomposent le bioxyde d'hydrogène.

Les oxydes d'or et d'argent se décomposent avec explosion et production de lumière, en décomposant le bisulfure d'hydrogène. Ce corps décolore la teinture de tournesol comme le bioxyde d'hydrogène.

Les acides donnent de la stabilité au bisulfure comme au bioxyde d'hydrogène. Les alcalis ou les sulfures alcalins déterminent, au contraire, sa décomposition. C'est pourquoi on a soin de verser le bisulfure de calcium dans l'acide chlorhydrique, en s'arrêtant avant que tout l'acide soit saturé. Si l'on faisait l'inverse, on n'obtiendrait pas de bisulfure d'hydrogène.

La composition du bisulfure d'hydrogène n'a pu être établie d'une manière rigoureuse, parce que ce corps contient des quantités variables de soufre en dissolution.

SULFURE DE CARBONE

$CS^2 = 58$ correspond à 2 vol.

$C^2S^4 = 76$ correspond à 4 vol.

308. Préparation. — Le sulfure de carbone, découvert en 1796 par Lampadius, s'obtient par la combinaison directe du soufre et du charbon.

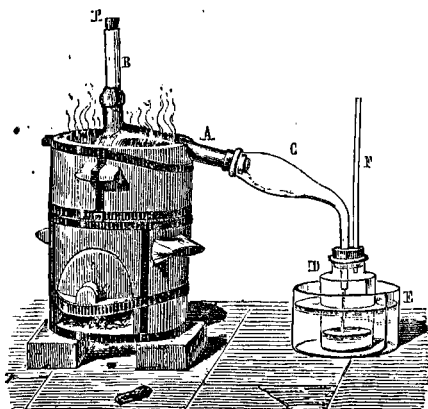


Fig. 187. — Préparation du sulfure de carbone dans les laboratoires.

1° Dans les laboratoires, on emploie, pour faire cette préparation, une cornue de grès tubulée; dans la tubulure pénètre un tube de porcelaine; on remplit la cornue de braise concassée, et on chauffe au rouge dans un fourneau à réverbère (fig. 187). L'extrémité supérieure du tube de porcelaine est fermée à l'aide d'un bouchon, qu'on peut ôter ou remettre à volonté; l'extrémité du tube latéral de la cornue est munie d'une allonge recourbée qui

pénètre dans un récipient contenant de l'eau et refroidi. Quand la cornue est portée au rouge, on introduit un morceau de soufre par l'extrémité supérieure et on rebouche: le soufre fond, coule vers la partie chaude et, se vaporisant, rencontre le charbon incandescent, avec lequel il forme du sulfure de carbone qui se condense dans l'allonge et se réunit sous l'eau du flacon. Il se dégage, par le tube du récipient, des gaz étrangers, provenant de l'action du soufre sur l'hydrogène du charbon et sur l'eau du bouchon.

2° Dans l'industrie, le charbon remplit un cylindre vertical A en fonte (fig. 188); une tubulure inférieure permet d'introduire peu à peu le soufre. La tubulure supérieure communique avec un premier réservoir B, où le soufre entraîné vient se déposer. Le sulfure de carbone va se condenser dans le récipient refroidi, formé de trois vases cylindriques C, D, E, superposés et entourés d'eau froide. Le liquide condensé s'écoule par un robinet placé au bas de l'appareil, et est reçu dans des vases en zinc où on le conserve sous l'eau; les gaz non condensés s'échappent par le tube supérieur.

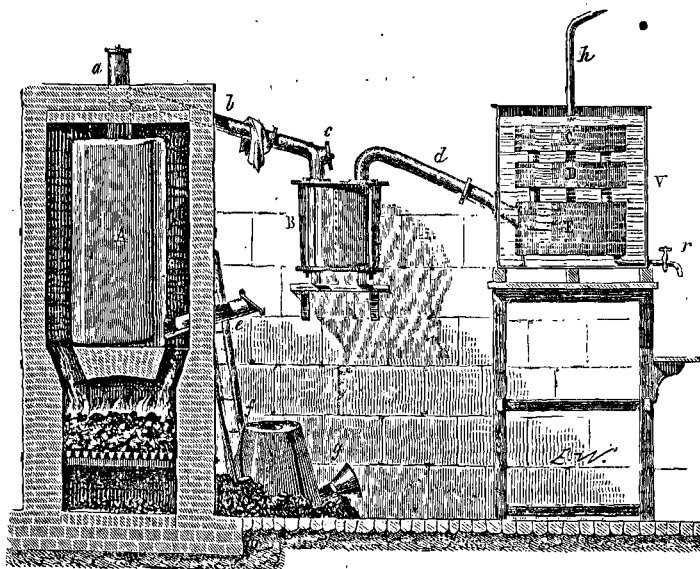


Fig. 188. — Préparation industrielle du sulfure de carbone.

E, superposés et entourés d'eau froide. Le liquide condensé s'écoule par un robinet placé au bas de l'appareil, et est reçu dans des vases en zinc où on le conserve sous l'eau; les gaz non condensés s'échappent par le tube supérieur.

Le sulfure de carbone, ainsi préparé, n'est pas pur : il est coloré en jaune par du soufre qu'il tient en dissolution. Pour l'avoir pur, on le sépare de l'eau sous laquelle il s'est réuni; on achève de le dessécher en le mettant en contact avec du chlorure de calcium fondu, puis on le distille au bain-marie.

309. Propriétés physiques. — Le sulfure de carbone est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur fétide. Sa densité est 1,293.

Il bout à 45°. La densité de sa vapeur est 2,645 et correspond à 2 vol.

Il se vaporise très rapidement à l'air, en produisant un froid intense. L'abaissement de température peut aller jusqu'à — 60°, quand on active l'évaporation à l'aide de la machine pneumatique.

Il n'a pas encore pu être solidifié : aussi peut-on s'en servir pour con-

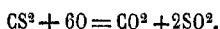
struire des thermomètres destinés à indiquer les basses températures.

Le sulfure de carbone dissout beaucoup de soufre, surtout à chaud : le soufre se dépose en cristaux (260) par le refroidissement de la liqueur. Le sulfure de carbone dissout l'iode et le phosphore ordinaire à froid : 1 partie de sulfure de carbone dissout 20 parties de phosphore ordinaire. Ces corps peuvent ensuite se déposer sous forme de cristaux par l'évaporation lente du liquide. Il dissout aussi le caoutchouc et les matières grasses.

Le sulfure de carbone, filtré à l'air humide, laisse sur le filtre des efflorescences cristallines qui constituent un hydrate de sulfure de carbone $C^2S^4 + 3H_2O$. On obtient un second hydrate $C^2S^4 + 2H_2O$, quand on insuffle de l'air humide sur du sulfure de carbone; enfin, M. Duclaux a obtenu un troisième hydrate $C^2S^4 + H_2O$.

310. Propriétés chimiques. — Le sulfure de carbone n'est décomposable par la chaleur qu'à une température élevée. Il se décompose très lentement sous l'influence des rayons solaires (M. Sidot), en donnant du protosulfure (313) rouge brun $CS^2 = CS + S$.

Il est combustible et brûle au contact de l'air et d'une bougie avec une flamme bleue, en donnant de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique :



La vapeur de sulfure de carbone produit, avec l'oxygène ou l'air, des mélanges qui, à l'approche d'une flamme, détonent avec violence : aussi ne faut-il manier ce liquide qu'avec de grandes précautions, et en ayant soin d'opérer loin de toute flamme.

Le chlore donne, avec le sulfure de carbone au rouge sombre, du chlorure de soufre et du chlorure de carbone : $C^2S^4 + 8Cl = C^2Cl^4 + 2S^2Cl^2$.

L'hydrogène dégagé dans l'action du zinc sur l'eau acidulée par l'acide sulfurique, en présence du sulfure de carbone, donne de l'acide sulfhydrique et un corps cristallisé $C^2H^2S^2$, volatil vers 150°. (M. A. Girard.)

Les métaux décomposent le sulfure de carbone en donnant un sulfure et du charbon.

Le sulfure de carbone donne, avec l'ammoniaque, de l'acide sulfocyanhydrique.

Le sulfure de carbone est un agent de sulfuration énergique. En passant sur les oxydes chauffés au rouge, il les transforme en sulfures cristallisés, analogues à ceux que l'on trouve dans la nature; il se dégage de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique.

Les vapeurs de sulfure de carbone exercent une influence très nuisible sur la santé; elles produisent des maux de tête et des nausées, puis un affaiblissement de l'intelligence et des forces musculaires.

Le sulfure de carbone CS^2 correspond à l'acide carbonique CO^2 . Cette analogie n'existe pas seulement dans la composition, elle se montre également dans les propriétés; ce corps joue le rôle d'acide vis-à-vis des

sulfures alcalins : de là le nom d'acide *sulfocarbonique* qu'on lui donne souvent; on obtient des *sulfocarbonates* analogues aux carbonates.

Ex. : Sulfocarbonate de sulfure de potassium KS,CS^2 correspondant à KO,CO^2
 — — de sodium NaS,CS^2 — NaO,CO^2 .

311. Composition. — Le sulfure de carbone est formé de 1 vol. de vapeur de soufre et de $\frac{1}{2}$ vol. de vapeur de carbone; c'est ce que prouve l'analyse, et ce qu'on vérifie par la considération des densités. En effet,

Si à la densité de vapeur de soufre..	2,22
On ajoute la demi-densité admise pour la vapeur de carbone	0,414
	2,634
On obtient la densité de vapeur du sulfure de carbone.	2,634

312. Applications. — Le sulfure de carbone est préparé industriellement pour plusieurs applications importantes. La première a pour but de débarrasser le phosphore rouge du phosphore ordinaire; cette séparation repose sur ce que le phosphore ordinaire est soluble dans le sulfure de carbone, tandis que le phosphore rouge y est insoluble.

Une seconde application est la vulcanisation du caoutchouc : ce corps, flexible à la température ordinaire, devient très mou dès que la température s'élève; il durcit, au contraire, quand la température s'abaisse; on peut lui communiquer la propriété de rester flexible, même aux plus basses températures, en le trempant dans du sulfure de carbone contenant du soufre et un peu de chlorure de soufre en dissolution. Le caoutchouc, ainsi préparé, est le *caoutchouc vulcanisé*.

Une troisième application importante du sulfure de carbone consiste à le combiner avec du sulfure de potassium KS , pour obtenir le sulfocarbonate de potasse KS,CS^2 employé pour la destruction du phylloxera de la vigne.

On emploie encore le sulfure de carbone pour retirer le suint des laines et extraire les corps gras, soit des résidus de la fonte des suifs ou de l'extraction des huiles d'olive ou des graisses, soit des chiffons gras qui ont servi au nettoyage dans les filatures ou sur les locomotives, etc. Ces corps gras sont ensuite employés à faire du savon ou des bougies.

313. Protosulfure de carbone. — C'est une poudre rouge marron sans odeur ni saveur. Il résulte de la décomposition du bisulfure de carbone par la lumière solaire (310). Sa densité est de 1,66. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'essence de térébenthine et la benzine. Il se dissout en faible quantité dans le bisulfure de carbone, et dans l'éther à l'ébullition; il se décompose à 200° en soufre qui distille et en charbon qui reste. Chauffé avec du soufre en excès, il reproduit le bisulfure de carbone (M. Sidot).

313 bis. Oxy-sulfure de carbone ($C^2O^2S^2$). — Ce corps a été obtenu en faisant réagir, dans un vase maintenu à 0° , du sulfocyanure de potassium sur de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Il se dégage de l'oxy-sulfure de carbone, que l'on recueille sur le mercure.

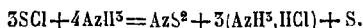
C'est un gaz incolore dont la densité est 2,105; il brûle avec une flamme pâle en donnant de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. L'eau en absorbe son volume et prend une saveur sucrée, puis sulfureuse, qui rappelle celle des eaux minérales naturelles. Cette dissolution s'altère lentement et dégage de l'acide sulfhydrique.

Il se combine directement avec l'ammoniaque, en donnant $C^2O^2S^2, 2AzH^3$.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'AZOTE, LE PHOSPHORE OU L'ARSENIC

Les combinaisons du soufre avec les corps simples de la famille de l'azote (azote, phosphore, arsenic) vont nous montrer encore l'analogie du soufre et de l'oxygène.

314. Sulfure d'azote. (AzS^2). — Il a été découvert par Soubeiran en 1837. Fordos et Gélis en ont établi la composition; il correspond au bioxyde d'azote. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans du bichlorure de soufre dissous dans le sulfure de carbone :



La liqueur rouge, séparée du sel ammoniac et évaporée, abandonne le sulfure d'azote en prismes droits à base rhombe, transparents, d'un jaune d'or. Chauffé à 120°, il se colore en rouge sang; il fond à 158°, et détone à 160°. (Michaëlis.) Il détone également par le choc.

Sa densité à 15° est 2,106. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'essence de térébenthine et le sulfure de carbone. Il forme plusieurs combinaisons avec le bichlorure de soufre. (Fordos et Gélis.)

SULFURES ET OXYSULFURES DE PHOSPHORE.

Les sulfures et les oxysulfures de phosphore jouissent de propriétés acides, comme les composés oxygénés du phosphore auxquels ils correspondent.

315. Protosulfure de phosphore (PhS). — En chauffant sous l'eau privée d'air un mélange de 31 grammes de phosphore et de 16 grammes de soufre, on obtient un sulfure PhS , liquide huileux jaune, qui cristallise au-dessous de 0°. Il distille sans altération dans un courant de gaz inerte. Ce corps se combine avec les sulfures alcalins, vis-à-vis desquels il joue le même rôle que l'acide hypophosphoreux vis-à-vis des oxydes alcalins; il se forme ainsi des *sulphypophosphites* qui sont monobasiques comme les hypophosphites.

316. Sesquisulfure (Ph^2S^3). — Il a été obtenu en chauffant dans un grand ballon un mélange intime de 3 parties de soufre pulvérisé et de 4 parties de phosphore rouge (M. G. Lemoine). C'est un corps solide, jaune. Il cristallise en prismes droits à base rhombe par fusion, et en cubes par sublimation. La densité est 2,1. Il fond à 142°, en se colorant en rouge. Il bout à 415°. La densité de sa vapeur est 8. Il est soluble dans le chlorure de phosphore et dans le sulfure de carbone. Il est inaltérable à l'air et résiste longtemps à l'action de l'eau, même chaude. C'est le moins altérable des sulfures de phosphore.

317. Trisulfure (PhS^3). — Ce corps s'obtient en chauffant 2 équivalents de soufre avec 1 équivalent de protosulfure de phosphore. Il résulte également de l'action de l'acide sulfhydrique sur le trichlorure de phosphore :



C'est un corps solide, jaune, qui distillé sans altération dans un courant de gaz inerte. Il présente, à un très-haut degré, le phénomène de la sursaturation. Il est décomposable par l'humidité et par les alcalis. Il forme, avec les sulfures alcalins, des sulfophosphites bibasiques correspondant aux phosphites alcalins.

318. Pentasulfure de phosphore (PhS^5). — On l'obtient en chauffant 4 équivalents de soufre avec 1 équivalent de protosulfure de phosphore. C'est un corps solide, fusible à basse température. Il se combine avec les sulfures alcalins en donnant des composés analogues aux phosphates alcalins.

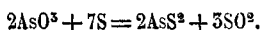
319. Oxysulfure de phosphore (PhO^2S^2). — M. Wurtz a obtenu un corps qui contient à la fois du soufre et de l'oxygène. Il joue le rôle d'acide vis-à-vis des alcalis, et forme des sulfoxyphosphates correspondant aux phosphates.

REMARQUE. — M. Kékulé a préparé ces divers sulfures de phosphore en chauffant des proportions convenables de phosphore rouge avec du soufre dissous dans du sulfure de carbone; la réaction, encore très-vive, se produit sans difficulté, tandis qu'elle est dangereuse avec le phosphore ordinaire. On obtient, d'ailleurs, exactement les mêmes produits.

SULFURES ET OXYSULFURES D'ARSENIC.

Les sulfures et oxysulfures d'arsenic vont, comme ceux du phosphore, nous montrer l'analogie du soufre et de l'oxygène. Ces corps peuvent se remplacer en totalité ou en partie, sans que les propriétés caractéristiques du composé soient altérées. Les deux premiers sulfures se trouvent dans la nature.

320. Bisulfure d'arsenic ou Realgar (AsS^2). — Ce composé, qui correspond au bioxyde et au bisulfure d'azote, existe dans la nature en prismes obliques rouge orangé. On l'obtient artificiellement en chauffant ensemble 75 grammes d'arsenic avec 32 grammes de soufre, ou en chauffant un mélange de soufre et d'acide arsénieux :



Le realgar se volatilise sous l'influence de la chaleur sans se décomposer. Chauffé à l'air, il brûle en donnant de l'acide sulfureux et de l'acide arsénieux.

Il est employé en peinture. — Mêlé avec du nitrate de potasse et du soufre, il constitue le *feu indien* employé en pyrotechnie.

321. Trisulfure d'arsenic ou orpiment (AsS^3). — Il existe dans la nature en beaux cristaux jaune-clair. On l'obtient en traitant par un courant de gaz acide sulhydrique une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique. Sa densité est 3,4.

Il joue le rôle d'acide vis-à-vis des sulfures alcalins, et forme des sels correspondant aux arsénites.

322. Pentasulfure d'arsenic (AsS^5). — Le pentasulfure d'arsenic n'a pas encore été trouvé dans la nature; on l'obtient en chauffant l'orpiment avec du soufre, ou en précipitant un arséniate par un courant d'acide sulhydrique; le précipité ne se forme dans ce cas qu'au bout de plusieurs heures. Ce corps est volatil sans décomposition, dans un gaz inerte; il se dissout dans les sulfures alcalins, en formant des sulfoarséniates qui correspondent aux arséniates.

323. Oxysulfure d'arsenic (AsO^2S^2). — MM. Cloëz et Bouquet, en traitant un arséniate acide de potasse par un courant d'acide sulhydrique, ont

obtenu le composé AsO^5S^2 , qui forme avec les alcalis des sels isomorphes des arséniates.

SÉLÉNIUM (Se)

Équiv. en poids = 39,75.

Équiv. en vol. = 1 vol.

324. État naturel. Extraction. — Le sélénium, découvert par Berzelius en 1818, présente de très grandes analogies avec le soufre : aussi ces deux corps se trouvent-ils fréquemment réunis. Le soufre des îles Lipari contient du sélénium. On en trouve également dans les pyrites de Fahlun en Suède, dans celle de Kraslitz en Bohême, et dans les pyrites cuivreuses d'Angleterre. On connaît des séléniures naturels de cadmium, de plomb, d'argent, etc.

Pour l'obtenir libre, on calcine le séléniure de plomb (débarrassé par l'acide chlorhydrique des carbonates terreux) avec un mélange de carbonate de potasse et de charbon ; on a de cette façon un séléniure de potassium qui, dissous dans l'eau privée d'air, puis abandonné à l'air, absorbe l'oxygène en donnant de la potasse et du sélénium qui se dépose en poudre grisâtre qu'on fond et qu'on distille. (Wöhler.)

Le grillage des pyrites sélénifères, pour la fabrication de l'acide sulfurique, donne de l'acide sélénieux qui, réduit par l'acide sulfureux dans les chambres de plomb, y laisse déposer le sélénium en poudre rouge. C'est dans ces dépôts que Berzelius a découvert le sélénium.

325 Propriétés. — Le sélénium est un corps solide qui, comme le soufre, peut se présenter sous divers états allotropiques. Fondu et refroidi rapidement, il est amorphe, à cassure vitreuse, brillante, brun noirâtre par réflexion, rouge par transmission ; sa densité est 4,3 ; il conduit mal la chaleur et l'électricité. Il est insoluble dans l'eau et très peu soluble dans le sulfure de carbone et dans l'acide sulfurique.

A la température ordinaire, le sélénium amorphe se transforme lentement en sélénium cristallin gris métallique, à cassure grenue. Cette transformation se fait brusquement quand on chauffe le sélénium à 130°, et la température s'élève alors spontanément jusque vers 215° ; ce phénomène rappelle ce qui se passe quand on chauffe le soufre mou. Sa densité augmente pendant cette transformation, et devient égale à 4,8. Sa solubilité dans le sulfure de carbone est aussi plus grande.

Le sélénium provenant de la décomposition de l'acide sélénieux par l'acide sulfureux est en flocons rougeâtres très-légers (fleur de sélénium) qui, mouillés avec du sulfure de carbone, se transforment rapidement en paillettes cristallines gris d'acier.

Le sélénium fond vers 250° et entre en ébullition vers 700° ; ses vapeurs sont jaunes, elles retombent en gouttelettes brun-noirâtre.

Sa densité de vapeur présente les mêmes particularités que celle du soufre (H. Sainte-Claire Deville et L. Troost) ; elle est de 7,67 à 860° et

décroit peu à peu pour devenir constante et égale à 5,7, à partir d'environ 1400°.

Le sélénium cristallise en prismes obliques à base rhombe, lorsque, après l'avoir dissous dans le sulfure de carbone, on laisse évaporer lentement la dissolution (Mitscherlich). Il est dimorphe comme le soufre.

Le sélénium, chauffé au contact de l'air, brûle avec une flamme bleue en répandant une odeur très désagréable; il se combine avec les métaux pour former des séléniures; il décompose l'acide iodhydrique pour former de l'acide sélénydrique.

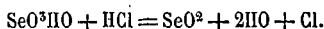
Chauffé avec l'acide azotique, il se transforme en acide sélénieux (326), tandis que le soufre, dans des conditions semblables, donne de l'acide sulfurique.

Calciné avec du nitrate de potasse, il donne du séléniate de potasse (327).

326. Acide sélénieux (SeO_2). — Cet acide se forme quand le sélénium brûle dans l'air ou dans l'oxygène. On l'obtient encore en chauffant du sélénium avec de l'acide azotique (325). C'est un corps solide, volatil, très-soluble dans l'eau; sa dissolution est décomposée sous l'influence de la chaleur par le zinc, le fer, l'acide sulfureux et l'acide sulphydrique; il se dépose du sélénium pulvérulent, rouge (fleur de sélénium).

327. Acide séléinique (SeO_3). — Pour obtenir l'acide séléinique, on calcine le sélénium ou un séléniure métallique avec du nitrate de potasse (325); il se forme du séléniate de potasse. Ce sel dissous et mêlé avec du nitrate de plomb donne un précipité de séléniate de plomb, qui, lavé et traité par un courant d'acide sulphydrique, produit du sulfure de plomb et met l'acide séléinique en liberté. C'est un liquide très-acide, très-avide d'eau; on peut le concentrer jusqu'à ce qu'il entre en ébullition à 290°. Une température plus élevée le décompose en oxygène et acide sélénieux.

Il n'est pas réduit par l'acide sulfureux, mais l'acide chlorhydrique le ramène à l'état d'acide sélénieux :



Les séléniates sont isomorphes des sulfates.

328. Acide sélénydrique (HSe). — L'acide sélénydrique s'obtient en décomposant le séléniure de fer par l'acide sulfurique étendu; on opère comme pour l'acide sulphydrique; on peut l'obtenir aussi en chauffant du sélénium dans l'hydrogène.

C'est un gaz d'une odeur nauséabonde; en dissolution dans l'eau, il se décompose à la température ordinaire, au contact de l'oxygène de l'air. Il se dissocie lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur; sa tension de dissociation, presque nulle à 190°, augmente peu à peu. Le sélénium se dépose en longues aiguilles prismatiques très brillantes, dans la partie du tube où la température est de 230° (A. Dite).

C'est un corps plus dangereux que l'acide sulphydrique; de très-petites quantités de ce gaz produisent la paralysie momentanée du nerf olfactif.

329. Sulfures de tellure. — On connaît trois sulfures de tellures dont la composition correspond aux formules SeS (A. Dite), SeS_2 et SeS_3 (Ber-

zélius). Ces deux derniers jouent le rôle d'acides vis-à-vis des sulfures alcalins.

TELLURE (Te)

Équiv. en poids = 64.

Équiv. en vol. = 1 vol.

330. État naturel. — Le tellure est analogue au soufre et au sélénium. Les composés qu'il forme sont isomorphes des composés correspondants de ces deux corps. Aussi ces trois éléments se rencontrent-ils fréquemment réunis.

On le trouve, soit à l'état natif, soit en combinaison avec l'or, le plomb ou le bismuth. Klaproth en a fait connaître les principales propriétés en 1798.

On peut l'obtenir en calcinant le tellure de bismuth avec un mélange de carbonate de potasse et de charbon. On dissout par l'eau le tellure de potassium formé; ce composé absorbe l'oxygène de l'air et donne de la potasse et du tellure pulvérulent.

331. Propriétés. — Il a l'aspect métallique, gris d'acier; sa texture est cristalline; il cristallise dans le système rhomboédrique. Il conduit faiblement la chaleur et l'électricité. Sa densité est 6,25; il fond vers 500° et se vaporise au rouge.

La densité de sa vapeur décroît, comme celles du soufre et du sélénium, jusque vers 1400°, où elle devient constante et égale à 9 (H. Deville et L. Troost).

Chauffé au contact de l'air, il s'enflamme et brûle avec une flamme bleue en donnant de l'acide tellureux.

332. Acide tellureux (TeO^2). — L'acide tellureux se produit dans les mêmes conditions que l'acide sélénieux. Il est très-peu soluble dans l'eau.

L'acide sulfureux et l'acide sulhydrique le décomposent comme l'acide sélénieux. Il forme avec les alcalis des tellurites neutres, des bitellurites et des tétra-tellurites.

333. Acide tellurique (TeO^3). — Cet acide se produit comme l'acide séléinique, dont il rappelle les propriétés essentielles.

Les tellurates sont isomorphes des sulfates et des séléniates.

334. Acide tellurhydrique (HTe). — Il se prépare comme l'acide sélénydrique; il se dissocie comme lui sous l'influence de la chaleur, et on obtient le tellure en cristaux magnifiques dans les points où la température est de 500° (A. Ditte). Il est décomposable par l'air.

Les tellures alcalins se décomposent également au contact de l'air.

335. Sulfures de tellure (TeS^2 et TeS^3). — On connaît deux sulfures de tellure qui correspondent aux acides tellureux et tellurique. Ces composés résultent de l'action de l'acide sulhydrique sur les tellurites et les tellurates.

Ils jouent le rôle d'acides vis-à-vis des sulfures alcalins.

CHAPITRE VII

CHLORE ET SES COMPOSÉS. — BROME. — IODE. — FLUOR

CHLORE (Cl)

Équiv. = 35,5.

Équiv. en vol. = 2 vol.

336. Historique. — Le chlore a été découvert, en 1774, par Scheele. Cet illustre chimiste, en essayant de dissoudre, dans l'acide chlorhydrique, un minéral noir (le bioxyde de manganèse), dont la nature était encore inconnue, vit se dégager un gaz nouveau de couleur verte, qui lui présenta des propriétés remarquables: c'était le chlore. En continuant l'étude de ce minéral, il fut conduit à y découvrir encore l'oxygène et deux nouveaux métaux, le manganèse et le baryum, qui s'y trouvent le premier à l'état d'oxyde, le second à l'état de carbonate.

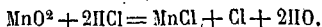
La science s'enrichit ainsi de quatre corps nouveaux. Imbu des idées de Stahl, Scheele pensa que l'acide muriatique, en réagissant sur le bioxyde de manganèse, avait perdu son phlogistique: de là le nom d'*acide muriatique déphlogistique*, donné au gaz qu'il venait de découvrir.

Bientôt Lavoisier et Berthollet, pensant que l'oxygène du bioxyde avait dû oxyder l'acide chlorhydrique, lui donnèrent le nom d'*acide muriatique oxygéné*. Enfin, en 1811, à la suite des recherches de Gay-Lussac et Thénard en France, et de Davy en Angleterre, on reconnut que ce corps est un élément; il reçut alors le nom de chlore (χλωρός, jaune verdâtre).

337. État naturel. — Le chlore se trouve, dans la nature, combiné avec les métaux. On le rencontre surtout à l'état de chlorure du sodium que l'on appelle sel gemme, lorsqu'on l'extrait du sein de la terre, et sel marin quand on le retire des eaux de la mer. Celles-ci contiennent en outre du chlorure de potassium et du chlorure de magnésium.

Le chlore se trouve aussi à l'état de chlorure de plomb et de chlorure d'argent dans quelques mines métalliques.

338. Préparation. — 1° PROCÉDÉ DE SCHEELE. Le chlore se prépare encore aujourd'hui par le procédé que Scheele employa pour le découvrir: on met dans un ballon (*fig. 189*) du bioxyde de manganèse en petits fragments et de l'acide chlorhydrique (100 grammes de bioxyde et 400 grammes d'acide); l'action est activée à l'aide de quelques charbons. Il se forme du chlore, du chlorure de manganèse et de l'eau:



Le gaz qui se dégage passe dans un flacon laveur contenant de l'eau:

il y abandonne la petite quantité d'acide chlorhydrique qu'il a pu entraîner; il traverse ensuite une éprouvette ou un tube plein de chlorure de calcium, et arrive sec, par un tube vertical, au fond d'un flacon.

Grâce à sa grande densité, le chlore reste au fond du flacon, soulevant peu à peu l'air qui, plus léger, sort par l'ouverture: on reconnaît

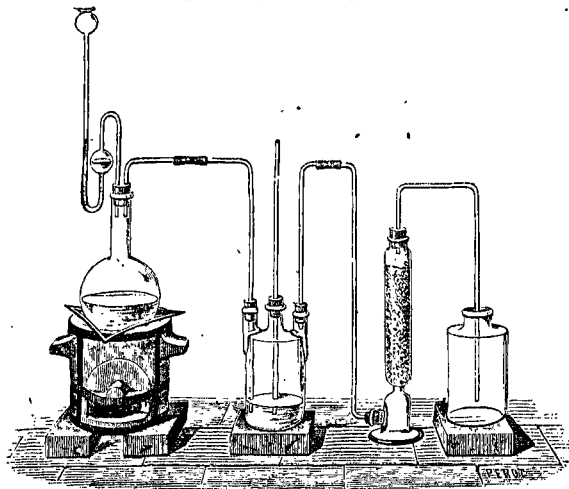


Fig. 189. — Préparation du chlore sec.

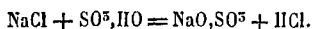
que le flacon est plein, quand il a pris, dans toute sa hauteur, la teinte du chlore; on le bouche alors avec un bouchon de verre, si on veut le conserver quelque temps, ou simplement avec du liège, si on doit l'employer prochainement.

On ne reçoit pas le chlore sur le mercure, comme cela se fait pour les autres gaz secs, parce qu'il attaque ce métal en formant avec lui un chlorure.

Quand on ne tient pas à avoir le gaz sec, on peut le recueillir sur l'eau *salée*, qui en dissout très-peu; l'eau ordinaire en dissout davantage.

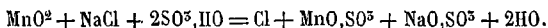
2° PROCÉDÉ DE BERTHOLET. — On peut encore préparer le chlore en faisant réagir sur le bioxyde de manganèse du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau.

L'acide sulfurique, réagissant sur le chlorure de sodium, donne du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique:



Ce dernier acide donne, avec le bioxyde de manganèse, du chlore et du chlorure de manganèse, comme dans la préparation précédente; mais le chlorure de manganèse est décomposé à son tour et donne du sulfate de manganèse et de l'acide chlorhydrique $\text{MnCl} + \text{SO}^5, \text{H}^0 = \text{MnO}, \text{SO}^5 + \text{HCl}$ qui réagit sur une nouvelle quantité de bioxyde de man-

ganèse; de sorte qu'en définitive, on a du sulfate de soude, du sulfate de manganèse et du chlore :



Ce mode de préparation, proposé par Berthollet, donne tout le chlore contenu dans le chlorure, tandis que le procédé de Scheele ne donne que la moitié du chlore de l'acide chlorhydrique. C'est néanmoins par l'action de l'acide chlorhydrique que l'on obtient presque constamment le chlore, parce que cet acide est produit en abondance dans la préparation du sulfate de soude (717) et livré au commerce à très-bas prix. Le procédé de Berthollet n'est employé que dans les localités éloignées des centres industriels.

3° PROCÉDÉ WELDON. — M. Weldon a imaginé un procédé nouveau dans lequel le même bioxyde de manganèse sert indéfiniment, et où le chlore s'obtient, en définitive, par l'emploi de l'acide chlorhydrique, de l'air et de la chaux, à une température convenable.

Ce procédé est fondé sur ce fait que, en présence de la chaux, le protoxyde de manganèse est facilement transformé en bioxyde, par un courant d'air à la température de 55° environ.

La dissolution très-acide de chlorure de manganèse impur, résidu de la préparation du chlore, est d'abord débarrassée de l'excès d'acide chlorhydrique et des impuretés (oxyde de fer, alumine, silice), au moyen de craie en poudre, dans de vastes *citernes de saturation*, où un agitateur mécanique mélange intimement les matières. La dissolution ainsi obtenue contient du chlorure de manganèse et du chlorure de calcium. Quand elle s'est éclaircie par le repos dans les *clarificateurs*, on l'a fait passer dans des cylindres d'une grande hauteur appelés *oxydeurs* et on y ajoute de la chaux, ce qui donne une boue blanche formée par une solution de chlorure de calcium tenant en suspension du protoxyde de manganèse, et, partie en dissolution, partie en suspension, de la chaux. On détermine alors l'oxydation à la température de 55° environ, par un courant d'air qui traverse la masse de bas en haut.

Le protoxyde de manganèse passe à l'état de bioxyde qui, jouant le rôle d'acide vis-à-vis de la chaux, donne du manganite de chaux CaOMnO^2 . Ce composé se déposera par le repos au fond d'un réservoir (*déposante*). Il remplace dans la préparation du chlore le bioxyde de manganèse naturel. En effet, introduit avec de l'acide chlorhydrique en excès dans des cuves en grès, il donne du chlore et laisse comme résidu un mélange de chlorure de manganèse et de chlorure de calcium, qui sera de nouveau traité comme précédemment.

Quand on veut obtenir une dissolution de chlore, on fait passer le gaz dans une série de flacons de Woulf (*fig. 190*), à la suite desquels on a placé une liqueur alcaline, destinée à absorber l'excès.

Cette dissolution, refroidie à 0°, laisse déposer des cristaux qui sont un hydrate de chlore $\text{Cl} + 10\text{H}_2\text{O}$, contenant 28 de chlore pour 72 d'eau. Cet hydrate présente une tension de dissociation de 230^{mm} à 0°, de 776^{mm} à 9°,1 et de 1400^{mm} à 14°,5 (M. Isambert).

339. Propriétés physiques. — Le chlore est un gaz jaune verdâtre

d'une odeur forte et suffocante. Sa densité est 2,44; par suite, un litre de gaz pèse $1^{\text{er}}, 293 \times 2,44 = 3^{\text{er}}, 16$.

Il est soluble dans l'eau; un lit. d'eau à 0° dissout $1^{\text{m}}, 44$ de chlore. Sa solubilité, au lieu de décroître comme celle des autres gaz quand la

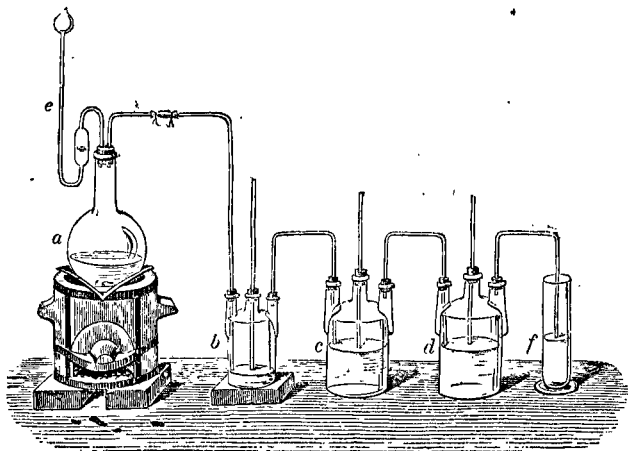


Fig. 190. — Préparation de la dissolution du chlore.

température s'élève au-dessus de 0°, augmente jusqu'à 8°, où elle atteint son maximum; l'eau dissout alors 3 fois son volume de ce gaz; au-dessus de cette température, la solubilité diminue. Ce fait s'explique parce que, au-dessous de 8°, c'est l'hydrate de chlore qui se forme et se dissout. Au-dessus de cette température, et sous la pression ordinaire, l'hydrate se dissocie (M. Berthelot).

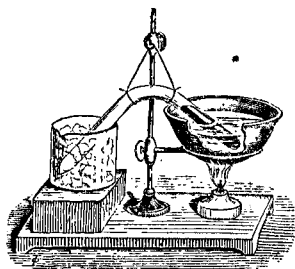


Fig. 191. — Liquéfaction du chlore.

plonge dans un mélange réfrigérant; le chlore liquide distille peu à peu, et vient se rassembler à l'extrémité refroidie¹.

La densité de ce liquide est 1,35; on n'a pas encore pu le solidifier.

¹ On peut également obtenir le chlore liquide en remplaçant dans cette expérience l'hydrate de chlore par le charbon saturé de chlore (Meisens, 184).

340. Propriétés chimiques. — Le chlore est le corps le plus électro-négatif après l'oxygène: aussi ne se combine-t-il pas directement avec ce gaz; les composés du chlore et de l'oxygène obtenus indirectement, avec absorption de chaleur, ont toujours peu de stabilité. Le chlore se combine au contraire, en dégageant beaucoup de chaleur, avec les corps combustibles, métalloïdes ou métaux. Nous indiquerons rapidement sa manière d'agir sur ces corps, en réservant, pour l'étudier à part, son action sur l'hydrogène et les composés hydrogénés, qui constitue la propriété caractéristique du chlore et détermine ses principales applications.

Le *phosphore*, introduit à l'aide d'une coupelle (fig. 192) dans un flacon plein de chlore, s'y enflamme spontanément et donne du perchlorure de phosphore solide PbCl_5 , dans les points où le chlore est en excès. Il se produit du protochlorure liquide PbCl_3 , s'il y a excès de phosphore.

L'*arsenic* et l'*antimoine* projetés en poudre fine dans un flacon plein de chlore (fig. 193) y brûlent en produisant des gerbes de feu; il se forme du chlorure d'arsenic AsCl_3 ou du chlorure d'antimoine SbCl_3 .

Le *soufre*, déposé au fond d'une éprouvette à pied, se combine avec le chlore, qu'on y fait arriver par un tube à dégagement. Si on arrête l'expérience avant que tout le soufre ait disparu,

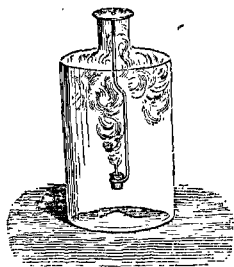


Fig. 192. — Combustion du phosphore dans le chlore.



Fig. 193. — Combustion de l'arsenic ou de l'antimoine dans le chlore.

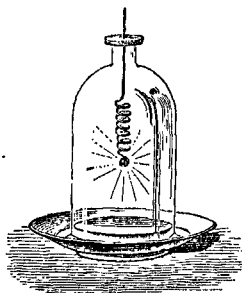


Fig. 194. — Combustion du cuivre dans le chlore.

on a du protochlorure de soufre S^2Cl , liquide jaunâtre; s'il y a excès de chlore, on a un liquide rouge, c'est du bichlorure SCl_2 .

Le chlore se combine sous l'influence de la chaleur avec le *bore* (471) et le *silicium* (477).

Presque tous les métaux sont attaqués par le chlore : pour le constater, nous pouvons prendre le *potassium* ou le *cuivre* ; le premier, plongé à la température ordinaire dans le chlore, s'y enflamme spontanément ; le second, chauffé au rouge sombre, donne du chlorure que l'on voit tomber en gouttelettes incandescentes au fond du flacon. Cette dernière expérience se fait à l'aide d'une spirale de cuivre dont on chauffe légèrement l'extrémité inférieure, et qu'on plonge ensuite dans un flacon de chlore (fig. 194) ; on opère comme pour la combustion du fer dans l'oxygène. Le *mercure* est attaqué par le chlore à la température ordinaire : aussi ne peut-on pas recueillir ce gaz sur la cuve à mercure.

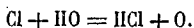
L'or et le platine sont attaqués par la dissolution de chlore ; ils forment des chlorures Au^2Cl^3 et PtCl^2 . On fait l'expérience en mettant dans un verre une dissolution de chlore dans laquelle on abandonne une feuille d'or. Au bout de quelques instants, la feuille d'or a disparu.

341. Action sur l'hydrogène. — Le chlore, dégageant beaucoup de chaleur en se combinant avec l'hydrogène¹, peut s'emparer de ce gaz, soit qu'il le trouve libre, soit qu'il doive l'enlever à ses combinaisons. Aussi est-ce un des corps les plus importants de la chimie.

Lorsque, dans un flacon, on fait un mélange de volumes égaux de chlore et d'hydrogène, on ne peut le conserver que dans l'obscurité complète ; car, à la lumière diffuse, la combinaison s'effectue déjà peu à peu ; à la lumière solaire, elle est tellement instantanée que le flacon vole en éclats ; on doit, quand on veut répéter l'expérience, avoir la précaution de diriger de loin les rayons solaires, à l'aide d'un miroir, sur le flacon préalablement placé à l'ombre.

La combinaison instantanée se produit également sous l'influence de la flamme du magnésium ou de celle du mélange de sulfure de carbone et de bioxyde d'azote, ces lumières étant très-riches en rayons chimiques.

342. Action sur l'eau. — La décomposition de l'eau est rapide, quand on la fait passer en vapeur avec du chlore dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. Pour faire l'expérience (fig. 195), on fait arriver un courant de chlore dans de l'eau contenue dans une cornue C, légèrement chauffée ; le chlore mêlé à la vapeur d'eau passe dans un tube de porcelaine D chauffé dans un fourneau à réverbère : il se dégage de l'acide chlorhydrique qui se condense dans l'éprouvette F, et de l'oxygène que l'on recueille en G, sur une cuve contenant une solution de potasse :



Cette réaction, qui met en liberté de l'oxygène, indique comment le chlore joue le rôle de corps oxydant.

¹ $\text{H} + \text{Cl}$ gaz = HCl gazeux, dégage 22,000 calories.

$\text{H} + \text{Cl}$ gaz = HCl en dissolution étendue, dégage 39,500 calories.

Le chlore, en dissolution dans l'eau, la décompose même à la température ordinaire sous l'influence des rayons solaires; c'est ce qui nous explique pourquoi, dans les laboratoires, on conserve toujours les dissolutions de chlore dans des flacons noirs. La réaction est ici plus complexe qu'à une

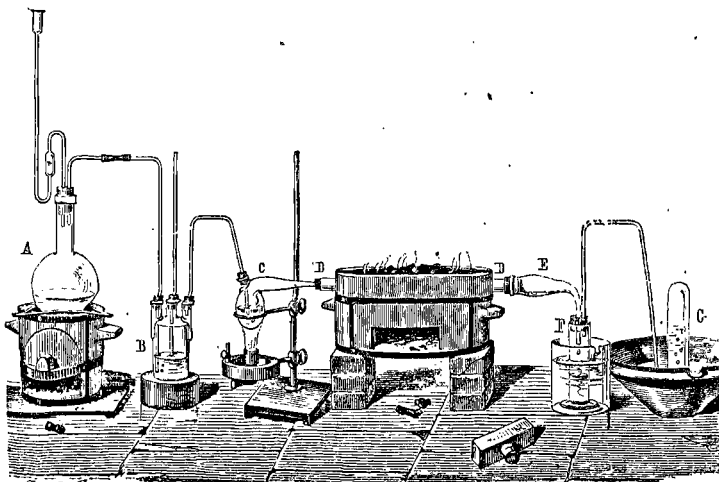
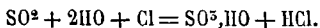


Fig. 195. — Décomposition de l'eau par le chlore.

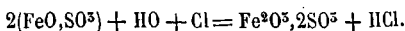
température élevée; il se forme de l'acide chlorhydrique et des composés oxygénés du chlore.

La décomposition de l'eau s'effectue à la température ordinaire et en l'absence des rayons solaires, lorsque, en même temps que le chlore, on ait agi un corps susceptible de s'emparer de l'oxygène. C'est ainsi qu'en présence de l'acide sulfureux on a la réaction ¹:



On obtient des résultats analogues, en faisant agir le chlore sur l'eau, en présence des acides arsénieux et phosphoreux.

En présence d'un sel de protoxyde de fer, le chlore décompose également l'eau, et fait passer le protoxyde à l'état de sesquioxyde :



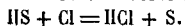
Pour mettre cette réaction en évidence, on verse dans deux verres une dissolution de sulfate de protoxyde de fer. On ajoute ensuite, dans l'un de l'eau ordinaire, et dans l'autre une dissolution de chlore; on reconnaît la transformation du sel à l'aide de l'ammoniaque: cet alcali, versé dans le verre où se trouve le sulfate de protoxyde de fer inaltéré, donne un pré-

¹ SO^2 dissous + $2\text{HO} + \text{Cl}$ gaz dégage 56,950 calories en donnant de l'acide sulfurique étendu et de l'acide chlorhydrique étendu (Thomsen).

cipité blanc verdâtre; il produit un précipité jaune rouille dans le verre où il s'est formé du sulfate de sesquioxyde.

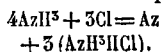
343. Action sur l'acide sulfhydrique.

— Le chlore décompose l'acide sulfhydrique (en dégageant $22,000 - 5,600 = 18,400$ calories) et met le soufre en liberté :



Cette action est constamment utilisée pour purifier l'air, quand il est infecté par l'acide sulfhydrique.

344. Action sur l'ammoniaque. — Le gaz ammoniac est également décomposé par le chlore; si l'on fait arriver dans un flacon plein de chlore (fig. 196) un tube effilé par lequel se dégage du gaz ammoniac, le jet s'enflamme spontanément, il se produit de l'azote et des fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque :



Cette réaction peut se faire encore de différentes manières : on peut, dans un tube rempli aux neuf dixièmes d'une dissolution de chlore (fig. 197), verser une dissolution ammoniacale, puis boucher le tube et le renverser dans un verre plein d'eau. L'ammoniaque, plus légère, se mêle au chloré, et donne naissance à de très petites bulles d'azote, qui gagnent peu à peu le sommet du tube.

On peut aussi faire passer un courant de chlore dans un flacon contenant une dissolution concentrée d'ammoniaque; chaque bulle de chlore produit une sorte d'éclair en arrivant dans le liquide

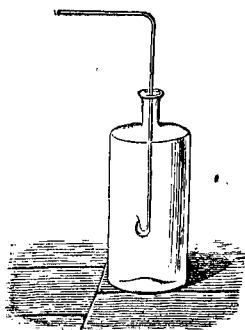


Fig. 196. — Combustion du gaz ammoniac dans le chlore.

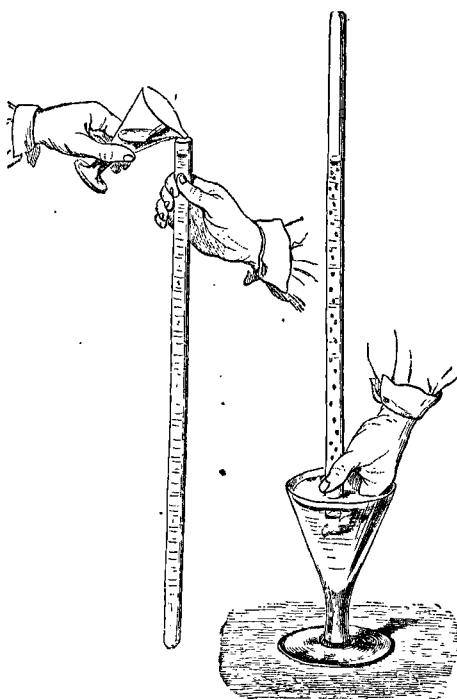
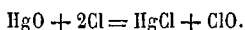


Fig. 197. — Action du chlore en dissolution sur l'ammoniaque.

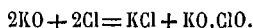
Enfin, si l'on fait arriver très lentement du chlore dans une éprouvette pleine de gaz ammoniac, chaque bulle détermine une explosion; cette expérience ne doit être faite ainsi qu'avec de grandes précautions; il faut éviter la présence d'un excès de chlore, car il se formerait du chlorure d'azote, corps extrêmement détonant.

On aurait une réaction analogue en faisant réagir le chlore sur le phosphore d'hydrogène.

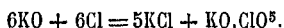
345. Action sur les oxydes. — Le chlore, mis en contact avec de l'eau et de l'oxyde de mercure, donne du chlorure de mercure et de l'acide hypochloreux, formé par l'union de l'oxygène et du chlore :



Quand on fait réagir le chlore sur un alcali étendu, comme la potasse, il se fait une réaction analogue, mais l'acide, au lieu de rester libre, s'unit à l'excès d'alcali pour donner un hypochlorite :



Si la dissolution de potasse est chaude, ou si, par suite de sa concentration, il peut se produire une élévation de température, l'hypochlorite se transforme en chlorate; on a du chlorure de potassium et du chlorate de potasse⁴ :



Ce dernier procédé peut être employé pour obtenir le chlorate de potasse destiné à la préparation de l'oxygène.

Le chlore peut aussi se combiner avec plusieurs corps composés: volumes égaux de chlore et d'acide sulfureux secs, exposés dans un flacon aux rayons directs du soleil, donnent l'acide chlorosulfurique (419).

Volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone se combinent sous l'influence des rayons solaires pour donner l'acide chloroxycarbonique (435).

Le chlore se combine encore avec l'éthylène (C²H⁴) et donne C²H⁴Cl², appelé *liqueur des Hollandais* (156, 2°).

Le chlore a une action énergique sur les matières organiques hydrogénées: ainsi, quand on plonge un papier imprégné d'essence de térébenthine dans un flacon de chlore, il y a inflammation spontanée de l'essence, avec formation d'acide chlorhydrique et de noir de fumée.

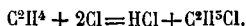
346. Substitution du chlore à l'hydrogène. — Le chlore, qui s'empare de l'hydrogène, peut, dans un certain nombre de cas, le remplacer équivalent à équivalent :

Ex. : 1° Si on a fait réagir très-lentement le chlore sec sur le proto-carbure d'hydrogène (C²H⁴) sous l'influence des rayons solaires, 1 équiv. de chlore prend 1 équiv. d'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique,

⁴ $6\text{Cl} + 6\text{KO} = 5\text{KO,ClO} + 5\text{KCl}$ en solution étendue dégage 76,200 calories.

$6\text{Cl} + 6\text{KO} = \text{KOClO}^5 + 5\text{KCl}$ — — — — — 91,200 —

et un autre équivalent de chlore se substitue à l'équivalent d'hydrogène enlevé :



En prolongeant l'action du chlore, on peut déplacer ainsi successivement tous les équivalents d'hydrogène et obtenir les corps $C^2H^2Cl^2$, C^2HCl^3 (*chloroforme*) et C^2Cl^4 (*bichlorure de carbone*, **426**), qui ne diffèrent du protocarbure d'hydrogène que par la substitution du chlore à l'hydrogène.

2° En faisant agir le chlore sur la liqueur des Hollandais ($C^4H^4Cl^2$), M. Regnault a pu obtenir, par substitution du chlore à l'hydrogène, les composés $C^4H^3Cl^3$, $C^4H^2Cl^4$, C^4HCl^5 , et enfin C^4Cl^6 (*sesquichlorure de carbone*, **428**); tous ces corps ont des densités de vapeur correspondant à 4 volumes.

Remarque. Ces corps, traités par une dissolution alcoolique de potasse, donnent du chlorure de potassium, de l'eau et les composés : C^4H^3Cl , $C^4H^2Cl^2$, C^4HCl^3 et C^4Cl^4 (*protochlorure de carbone*, **430**), qui ne diffèrent du bicarbure d'hydrogène ou éthylène que par la substitution du chlore à l'hydrogène. La chimie organique présente un grand nombre d'exemples dans lesquels le chlore se substitue ainsi à l'hydrogène.

347. Action du chlore sur les matières colorantes. — C'est encore à l'action du chlore sur l'hydrogène qu'est due la destruction des matières colorantes par cet élément. Une dissolution de chlore décolore instantanément le tournesol, l'indigo et l'encre ordinaire. La réaction du chlore sur les caractères tracés avec de l'encre ne les détruit pas complètement, car l'encre contient, outre la matière organique (acide gallique), attaqué par le chlore, une matière minérale (oxyde de fer), qui résiste à l'action de cet agent : aussi les caractères restent-ils légèrement colorés en jaune par du sesquioxyde de fer. Ces caractères, à peine visibles, peuvent reprendre toute leur netteté, quand on les traite par un sulfure alcalin, qui les fait apparaître en noir, ou par du *cyanure jaune*, qui les fait apparaître en bleu. — Si, après avoir fait agir le chlore sur les caractères tracés à l'encre, on emploie une dissolution d'acide chlorhydrique, le sesquioxyde de fer est enlevé, et toute reproduction de l'écriture devient impossible.

348. Applications du chlore. — L'application principale du chlore consiste dans le blanchiment des toiles. Autrefois les tissus étaient étendus sur des prés, où ils étaient exposés à l'action simultanée de la lumière solaire, de l'air et de la pluie ou de la rosée. Sous l'influence de ces agents, le principe colorant s'oxydait, et se changeait en une espèce de résine, de couleur brunâtre, soluble dans les lessives alcalines.

Une série d'expositions sur le pré, alternant avec des lessivages, déterminaient le blanchiment des tissus. Ce procédé, exigeant plusieurs mois, n'était praticable que pendant la belle saison; enfin, il enlevait à l'agriculture de vastes prairies qui auraient pu vivifier les campagnes et y apporter la richesse.

C'est en 1785 que Berthollet proposa son nouveau mode de blanchiment, qui n'exige que quelques jours, peut se faire en toute saison et rend à la culture des prés d'une grande fertilité. Le chlore décomposant l'eau met en liberté de l'oxygène; ce gaz oxyde la matière colorante du lin ou du chanvre et détermine sa transformation en résine brune, soluble dans les alcalis. Les alcalis dissolvent en même temps les principes pectiques adhérents aux fibres. Des traitements successifs par le chlore, en dissolution étendue, et par les lessives alcalines, produisent des blancs très-solides. Le chlore produit donc avec plus de promptitude ce qu'opérait anciennement l'exposition sur le pré.

Berthollet employait le chlore à l'état de dissolution; on préfère aujourd'hui le *chlorure de chaux*, dont le principe utile est l'hypochlorite de chaux CaO, ClO (809); l'acide de ce sel, mis en liberté par l'acide carbonique ou tout autre acide, agit à la fois par son oxygène et son chlore. C'est également le chlorure de chaux, que l'on emploie pour décolorer les chiffons destinés à former la pâte à papier, et pour blanchir les vieilles gravures, ou enlever les taches d'encre sur les livres.

L'eau de chlore et le chlorure de chaux peuvent être employés indifféremment, pour décomposer l'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque des fosses d'aisances. Ils servent pour ranimer les personnes asphyxiées par l'acide sulfhydrique; on fait respirer, dans ce cas, le gaz qui se dégage du chlorure de chaux contenu dans une serviette imprégnée de vinaigre.

On l'emploie pour détruire les miasmes (Guyton de Morveau) et préserver des épidémies.

Depuis quelques années, le chlore a trouvé un nouveau débouché important dans la fabrication du chlorure double d'aluminium et de sodium (822), destiné à la préparation de l'aluminium.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

349. Composition. Propriétés générales. — Le chlore forme avec l'oxygène cinq composés qui vérifient la loi des *rappports simples*¹ :

L'acide hypochloreux	ClO .
— chloreux	ClO^2 .
— hypochlorique	ClO^3 .
— chlorique	ClO^4 .
— perchlorique	ClO^7 .

Tous les composés oxygénés du chlore se décomposent facilement par la chaleur; le plus stable est l'acide perchlorique: aussi cet acide se forme-t-il en même temps qu'un peu de chlore et d'oxygène, quand on élève très-lentement la température de l'un de ces acides. Une élévation brusque

¹ $\text{Cl} + \text{O} + \text{eau} = \text{ClO}$ étendu absorbe 2,900 calories.

$\text{Cl} + \text{O}^2 + \text{eau} = \text{ClO}^2$ étendu absorbe 12,000 calories.

de température les décompose tous, avec explosion, en chlore et en oxygène. La facilité avec laquelle ils se détruisent en fait des oxydants d'une très-grande énergie.

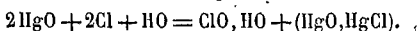
Nous avons indiqué (345) les circonstances principales dans lesquelles se produisent les deux plus importants de ces acides, l'acide hypochloreux et l'acide chlorique; tous les autres s'obtiennent en partant de l'acide chlorique.

ACIDE HYPOCHLOREUX (ClO)

ClO=43,5 correspond à 2 vol. Cl²O²=87 correspond à 4 vol.

350. Historique. — Cet acide, isolé pour la première fois par M. Balard, se produit chaque fois que l'on fait agir à froid le chlore sur un oxyde basique. Si la base est énergique, l'acide formé se combine à la base (345). Si la base est faible, l'acide reste libre.

351. Préparation. — Pour obtenir l'acide hydraté, M. Balard met dans un flacon plein de chlore un peu d'eau et de l'oxyde rouge de mercure. En agitant le mélange, on voit peu à peu la coloration verte du chlore disparaître; il se forme un composé blanc, très-peu soluble, qui est une combinaison de chlorure et d'oxyde de mercure (HgO, HgCl); l'acide hypochloreux reste dissous dans l'eau. La réaction peut s'exprimer par la formule :



La dissolution d'acide hypochloreux, traitée par un corps avide d'eau, comme l'azotate de chaux, abandonne l'acide hypochloreux anhydre à l'état de gaz.

Pour obtenir facilement l'acide hypochloreux anhydre, on emploie le procédé de Pelouze : on fait passer lentement un courant de chlore sec sur de l'oxyde jaune de mercure, préparé par voie humide et desséché à 300°, contenu dans un tube D (fig. 198), refroidi par de la glace. L'acide hypochloreux qui se dégage est reçu dans un matras E entouré d'un mélange réfrigérant.

352. Propriétés physiques. — L'acide hypochloreux est un liquide rouge vermeil, d'une odeur pénétrante, qui participe à la fois de celle du chlore et de celle de l'iode; il bout à + 20°; sa vapeur est jaune; elle a pour densité 2,977. L'acide hypochloreux anhydre est excessivement peu stable; il se décompose avec explosion sous l'influence de la chaleur ou des étincelles électriques. Les rayons solaires le décomposent lentement en ses éléments, lorsqu'il est seul; mais ils déterminent une décomposition brusque avec explosion quand l'acide gazeux est en contact avec un corps oxydable et chlorurable, comme l'hydrogène, le potassium, l'arsenic ou le phosphore².

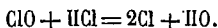
L'acide liquide est décomposé, comme l'eau oxygénée, par les corps pulvéreux lents.

L'eau dissout 200 fois son volume de gaz hypochloreux. Cette dissolution est jaune; on doit la conserver à l'abri de la lumière solaire; car, sous cette influence, l'acide hypochloreux, décomposant l'eau, donne l'acide chlorhydrique

¹ Cet oxyde est plus facilement attaqué que l'oxyde rouge préparé par voie sèche.

² L'acide hyperchloreux, arrivant dans du chlorure de soufre, tenant du soufre en dissolution, se combine avec ce dernier corps et donne le composé S²O²Cl² (Wurtz).

et de l'acide perchlorique. En contact avec l'acide chlorhydrique, elle donne du chlore et de l'eau. La réaction peut s'exprimer par la formule :



Cette dissolution est un oxydant très énergique : elle transforme rapidement le sulfure de plomb noir en sulfate de plomb blanc. Elle décolore très rapide-

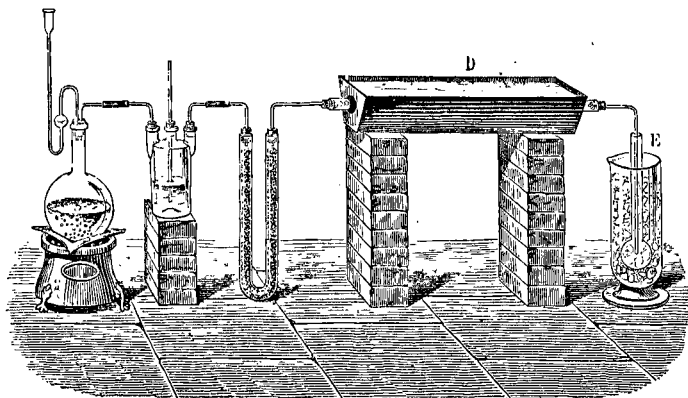


Fig. 198. — Préparation de l'acide hypochloreux.

ment la teinture de tournesol. La composition de l'acide hypochloreux explique son action énergique sur les matières colorantes ; il agit à la fois par son chlore et par son oxygène. Le pouvoir décolorant de 2 volumes (1 équivalent) d'acide hypochloreux est, ainsi que l'a montré Gay-Lussac, égal à celui de 4 volumes (2 équivalents) de chlore. En effet, 2 volumes d'acide contenant 2 volumes de chlore et 1 volume d'oxygène, les 2 volumes de chlore s'emparent de 2 volumes d'hydrogène, et le volume d'oxygène prend aussi 2 volumes d'hydrogène : il y a donc 4 volumes d'hydrogène pris par 2 volumes d'acide hypochloreux, comme ils l'auraient été par 4 volumes de chlore. Comme d'ailleurs il faut employer 4 volumes de chlore pour obtenir 2 volumes d'acide hypochloreux, on voit que cet acide décolore exactement autant que le chlore qui a servi à le préparer.

353. Applications. — La dissolution d'acide hypochloreux est constamment employée dans les laboratoires comme oxydant énergique. Dans l'industrie, le chlore serait difficile à conserver et à transporter soit à l'état libre, soit en dissolution dans l'eau ; on l'a remplacé, pour le blanchiment, par les hypochlorites alcalins ou alcalino-terreux qui, se décomposant sous l'influence des acides, même les plus faibles, tels que l'acide carbonique, mettent en liberté l'acide hypochloreux, qui a le même pouvoir décolorant que le chlore ayant servi à le produire. Les hypochlorites n'ont pas besoin d'être purs, ils sont toujours mélangés avec le chlorure correspondant, et ces mélanges sont connus sous le nom de *chlorures décolorants*. Les plus employés sont l'*eau de Javel* ; et le *chlorure de chaux* ; l'eau de Javel résulte de l'action du chlore sur une dissolution étendue de potasse. Le chlorure de chaux résulte de l'action du chlore sur la chaux éteinte :



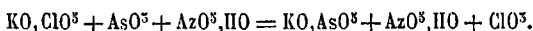
Ce dernier composé est solide, blanc, soluble dans l'eau, facile à transporter ; il se conserve, surtout en présence d'un excès de chaux, dans des barriques bien closes. Chaque kilogramme de chlorure de chaux contient environ 110 litres de chlore que l'on pourra mettre en liberté (809). Aussi est-il constamment employé comme agent énergétique de décoloration et de désinfection.

ACIDE CHLOREUX (ClO⁵)

Équiv. en poids = 59,5. Équiv. en vol. = ?

354. Préparation. — Ce gaz, découvert par M. Millon, s'obtient en enlevant deux équivalents d'oxygène à l'acide chlorique. Pour cela, on chauffe au bain-marie un mélange de 15 grammes d'acide arsénieux avec 20 grammes de chlorate de potasse finement pulvérisé, et mêlé ensuite avec 60 grammes d'acide azotique pur et 30 grammes d'eau. Le mélange doit remplir presque complètement le ballon.

L'acide arsénieux passe à l'état d'acide arsénique en ramenant l'acide azotique à l'état d'acide azoteux ; il s'empare ensuite de la potasse du chlorate et met en liberté l'acide chlorique. Cet acide cède alors deux équivalents d'oxygène à l'acide azoteux, qui repasse à l'état d'acide azotique ; l'acide chloreux formé se dégage :



355. Propriétés. — L'acide chloreux est un gaz jaune, ayant l'odeur du chlore. Sa densité est de 2,646. Il a été liquéfié dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Ce gaz se décompose avec explosion à la température de 57°. Le phosphore et l'arsenic le décomposent avec détonation. Le mercure l'absorbe en donnant de l'oxyde et un chlorure.

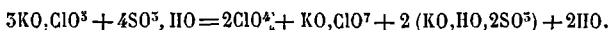
L'eau dissout 5 volumes de gaz acide chloreux à la température ordinaire. Cette dissolution décolore le tournesol.

L'acide chloreux forme avec les bases des sels bien cristallisés.

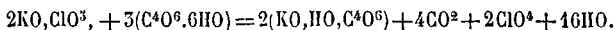
ACIDE HYPOCHLORIQUE (ClO⁴)

Équiv. en poids = 67,5. Équiv. en vol. = 4 vol.

356. Préparation. — Cet acide, découvert en 1814 par Davy, s'obtient en chauffant très lentement dans un tube (*fig.* 199), au bain-marie, un mélange de chlorate de potasse fondu et d'acide sulfurique. Il faut avoir soin de ne pas dépasser 30° : il se produit du bisulfate et du perchlorate de potasse ; le gaz qui se dégage est recueilli dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant :



Lorsqu'on veut avoir une dissolution de ce gaz, on chauffe vers 50° un mélange intime de chlorate de potasse et d'acide oxalique cristallisé ; il se produit du bioxalate de potasse, de l'acide carbonique et de l'acide hypochlorique :

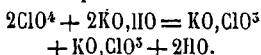


357. Propriétés. — L'acide hypochlorique est un liquide rouge foncé, qui bout à 9° (Pébal) en donnant une vapeur jaune verdâtre dont la densité est

2,315 ; il se solidifie en cristaux d'un rouge orangé, dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Il détone spontanément à une température très peu élevée : aussi ne doit-on le préparer qu'en très petite quantité.

Le phosphore, le soufre et l'arsenic le décomposent avec explosion.

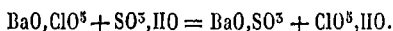
En présence des bases, il se conduit comme l'acide hypoazotique, et se dédouble en acide chlorique et acide chloroux :



ACIDE CHLORIQUE (ClO^5, HO)

Équiv. en poids = 84,5.

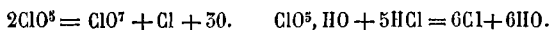
358. Préparation. — Cet acide, isolé par Gay-Lussac, s'obtient en versant goutte à goutte de l'acide sulfurique dans une dissolution de chlorate de baryte¹ jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité :



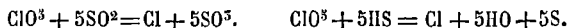
La dissolution est ensuite concentrée dans le vide.

359. Propriétés. — L'acide chlorique, au maximum de concentration, contient toujours un équivalent d'eau. C'est un liquide huileux, jaune. Une élévation de température le décompose en chlore, acide perchlorique et oxygène.

Avec l'acide chlorhydrique, il donne du chlore et de l'eau :



Les corps avides d'oxygène le réduisent : ainsi, l'acide sulfureux donne du chlore et de l'acide sulfurique. Avec l'acide sulfhydrique, on a du soufre, de l'eau et du chlore :



Par suite de ses propriétés oxydantes, il agit très vivement sur les matières organiques : il décolore le tournesol, il enflamme l'alcool, brûle le papier, etc.

ANALYSE. — La composition de l'acide chlorique se déduit de celle du chlorate de potasse. Un poids P de ce sel se décompose sous l'influence de la chaleur en donnant un poids p de chlorure de potassium et un poids $P - p$ d'oxygène. Or un poids p de chlorure de potassium, dissous dans l'eau, et traité par l'azotate d'argent, donne un poids π de chlorure d'argent. La composition du chlorure d'argent a été fixée par M. Dumas, en faisant passer un courant de chlore sec sur un poids connu d'argent chauffé à sa température de fusion, et déterminant le poids du chlorure d'argent formé. On sait donc que le poids p' de chlore

¹ Pour avoir la dissolution de chlorate de baryte, on verse dans une dissolution de chlorate de potasse de l'acide hydrofluosilicique qui précipite la potasse ; comme l'hydrofluosilicate est gélatineux, on est obligé d'ajouter un excès d'acide pour être sûr que la décomposition a été complète. On filtre ensuite, et on sature par la baryte le mélange d'acide chlorique et d'acide hydrofluosilicique ; on sépare, par filtration, l'hydrofluosilicate de baryte insoluble, du chlorate de baryte, qui reste en dissolution.

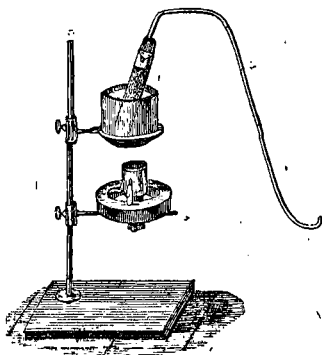


Fig. 199. — Préparation de l'acide hypochlorique.

existe dans le poids π de chlorure d'argent, et par suite dans le poids p de chlorure de potassium. Le poids du potassium est par suite $p - p'$. Il exige un poids p'' d'oxygène pour former de la potasse : il y a donc dans l'acide chlorique un poids $P - p - p''$ d'oxygène combiné avec le poids p de chlore. On trouve ainsi qu'un équivalent de chlore 35,5 y est combiné avec 5 équivalents, c'est-à-dire 40 d'oxygène. Cette quantité d'oxygène de l'acide est quintuple de celle unie au potassium. La formule de chlorate de potasse est donc KO, ClO^3 , et celle de l'acide anhydre ClO^5 .

ACIDE PERCHLORIQUE (ClO^7, HO)

360. Préparation. — Cet acide a été découvert par F. Stadion dans les produits de l'action de l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse (356). Pour le préparer aussi concentré que possible, on chauffe dans une cornue du perchlorate de potasse⁴ avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré ; on obtient ainsi l'acide monohydraté ; cette préparation doit se faire avec précaution, l'acide monohydraté se décomposant facilement avec explosion.

On se procure sans danger l'acide étendu, en employant un procédé semblable à celui qui a servi à la préparation de l'acide chlorique. Mais on peut y arriver sans avoir besoin de préparer le perchlorate de potasse. M. Roscoë traite le chlorate de potasse par un excès d'acide hydrofluosilicique ; puis, après avoir séparé, par filtration, l'hydrofluosilicate de potasse insoluble, il concentre le mélange des deux acides chlorique et hydrofluosilicique jusqu'à ce qu'il se dégage des fumées blanches. En distillant alors dans une cornue de terre

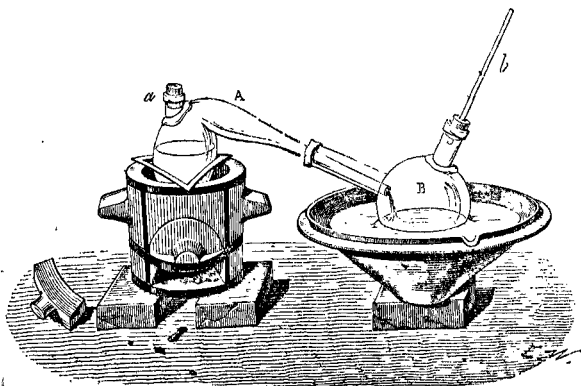


Fig. 200. — Préparation de l'acide perchlorique.

(fig. 200), l'acide chlorique se décompose en chlore, oxygène et acide perchlorique hydraté, qui se condense dans le récipient.

361. Propriétés. — L'acide perchlorique monohydraté, ClO^7HO , est un liquide incolore, dont la densité est 1,782 à 15^o,5 (Roscoë). Il se décompose lentement à la température ordinaire.

⁴ Le perchlorate de potasse se produit dans la calcination ménagée du chlorate de potasse (42,5^o) et dans la préparation de l'acide hypochlorique (365).

Il est très avide d'eau; versé dans ce liquide, il produit le bruit d'un fer rouge; il se décompose avec explosion, au contact du charbon pulvérulent ou du papier. Il distille avec décomposition partielle, et souvent avec explosion.

L'acide monohydraté, mêlé avec 2 équivalents d'eau, donne un hydrate $\text{ClO}^7, 3\text{H}_2\text{O}$ en cristaux déliquescents, fumant à l'air et fondant à 50° . Cet acide agit encore, quoique moins énergiquement, sur les matières organiques; il peut cependant enflammer le papier. La lumière ne le décompose pas. Il se combine avec l'eau en dégageant de la chaleur.

L'acide étendu n'est décomposé, ni par l'acide sulfureux, ni par l'acide sulfhydrique, qui réduisent les autres composés oxygénés du chlore.

L'acide étendu peut être concentré jusqu'à ce qu'il distille vers 200° . A cette température il se décompose en partie, et il passe un composé défini qui correspond à peu près à la formule $\text{ClO}^7 + 5\text{H}_2\text{O}$ (Roscoë). Il contient un peu plus d'eau, présentant en cela un phénomène analogue à celui que M. Marignac a reconnu dans l'acide sulfurique. Sa densité est 1,65. Pour l'amener à l'état monohydraté, il faut le distiller avec 4 fois son poids d'acide sulfurique concentré.

ACIDE CHLORHYDRIQUE (HCl)

Équiv. en poids = 36,5.

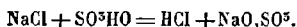
Équiv. en vol. = 4 vol.

362. Historique. — L'acide chlorhydrique, appelé d'abord *esprit de sel*, *acide marin* ou *acide muriatique*, s'obtient longtemps en calcinant le sel marin avec du vitriol (sulfate de fer). Glauber remplaça le vitriol par l'acide sulfurique, employant ainsi le procédé qui s'est conservé jusqu'à nous. Lavoisier le regardait comme un composé oxygéné, parce qu'il croyait l'oxygène nécessaire à la constitution des acides. Les recherches de Gay-Lussac et de Thénard en France, et celles de Davy en Angleterre, montrèrent qu'il ne contient que de l'hydrogène combiné avec un corps simple, le chlore.

363. État naturel. Préparation. — L'acide chlorhydrique se dégage des volcans: aussi existe-t-il dans les eaux de toutes les sources qui descendent des montagnes volcaniques¹.

Nous avons vu (341) que l'acide chlorhydrique se produit par l'action directe du chlore sur l'hydrogène. On le prépare en chauffant, comme le faisait Glauber, le sel marin avec de l'acide sulfurique. Dans la première moitié de l'opération, il se forme du bisulfate de soude, ainsi que dans la préparation de l'acide azotique (190); mais, comme on peut, sans crainte de décomposer l'acide chlorhydrique, chauffer fortement le bisulfate, formé d'abord, cède moitié de son acide; qui décompose une nouvelle quantité de chlorure de sodium; de sorte que l'on a finalement de l'acide chlorhydrique et du sulfate neutre de soude:

¹ M. Boussingault a trouvé dans le Rio Vinagre, qui descend de la chaîne des Andes, dans l'Amérique méridionale, 1^{er}, 3475 d'acide sulfurique monohydraté et 1^{er}, 2117 d'acide chlorhydrique par litre, et comme le débit est de 54,785 mètres cubes par 24 heures, la rivière acide entraîne par jour 46,875 kil. d'acide sulfurique et 42,150 kil. d'acide chlorhydrique.



L'appareil qui sert à cette préparation consiste en un ballon de verre (*fig. 201*), dans lequel on met le chlorure de sodium ou sel marin avec l'acide sulfurique; la réaction commence à froid; on l'entretient ensuite à l'aide de quelques charbons. Quand on emploie le sel marin en petits cristaux, on est obligé de n'ajouter l'acide sulfurique que peu à peu, afin d'éviter un trop grand boursoufflement; on préfère fondre d'abord le sel

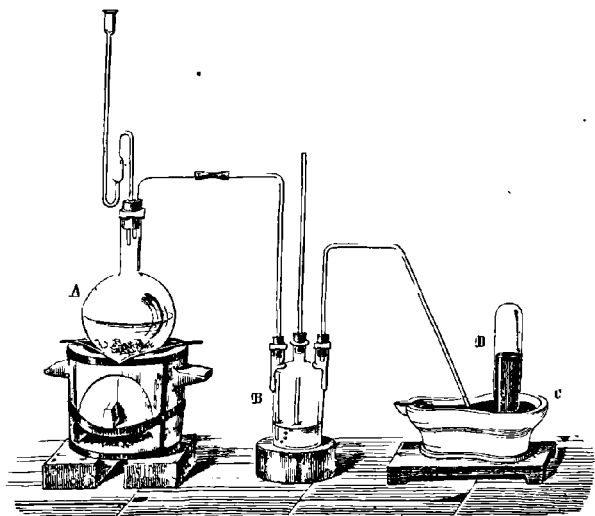


Fig. 201. — Préparation du gaz acide chlorhydrique.

lans un creuset chauffé au rouge, afin de l'obtenir en gros fragments qui, présentant moins de surface, permettent de verser en une fois tout l'acide sulfurique, et donnent un dégagement régulier d'acide chlorhydrique. Le gaz qui se dégage passe d'abord dans un flacon laveur, où il bandonne l'acide sulfurique entraîné; il se rend ensuite dans une éprouette sur la cuve à mercure.

L'acide chlorhydrique est surtout employé à l'état de dissolution.

1° PRÉPARATION DES LABORATOIRES. — On se sert, pour obtenir une dissolution d'acide chlorhydrique pur, d'un appareil de Woulf (*fig. 202*). Le gaz, au sortir du ballon A, passe dans le flacon laveur B, contenant de l'acide chlorhydrique du commerce, puis dans les flacons C, D. Ces flacons doivent être à moitié remplis d'eau distillée; les tubes n'ont pas besoin d'y plonger profondément, parce que la dissolution, étant plus aisée que l'eau, tombe au fond du vase; c'est ce qu'on peut facilement

reconnaître par les *stries* que forme, en descendant, le liquide saturé à l'orifice des tubes. Pendant cette opération, l'eau des flacons s'échauffe et augmente de volume.

On peut, pour cette préparation, mettre dans le ballon de l'acide chlor-

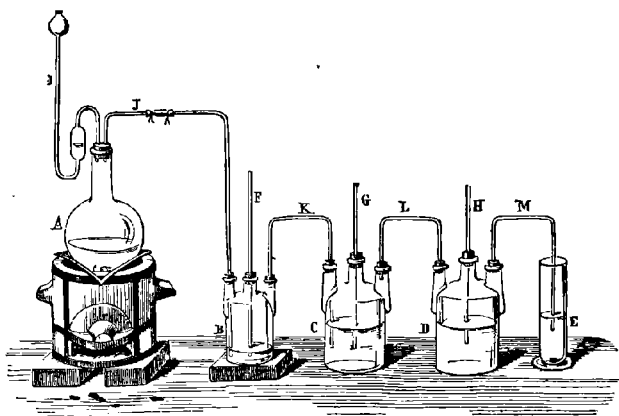


Fig. 202. — Préparation de la dissolution d'acide chlorhydrique.

hydrique du commerce et ajouter peu à peu l'acide sulfurique qui, s'unissant à l'eau, fera dégager le gaz acide chlorhydrique.

2° PRÉPARATION INDUSTRIELLE. — La préparation de l'acide chlorhydrique n'est que la partie accessoire d'une fabrication plus importante, celle du sulfate de soude, destiné à produire la soude artificielle. Elle se fait, soit par le procédé des *cylindres*, soit par celui des *fours*.

Dans le premier procédé, le sel est introduit dans de grands cylindres en fonte A (fig. 205), fermés par des obturateurs G, H, lutés avec de l'argile. On verse l'acide sulfurique concentré, par un entonnoir courbe qui doit, pendant la marche de l'opération, être remplacé par un bouchon métallique d.

Le gaz acide, sortant par l'ouverture o, va se dissoudre dans des bonbonnes de grès qui contiennent de l'eau. Quand les premières bonbonnes sont saturées, on les enlève et on rapproche les suivantes qui achèvent de se saturer à leur tour.

L'acide du commerce doit marquer 22° à l'aréomètre de Baumé.

Dans ce procédé, on est obligé d'employer l'acide sulfurique concentré marquant 66° Baumé, qui attaque moins rapidement la fonte que l'acide étendu. — Depuis quelque temps, on remplace les cylindres par des *fours*, qui ont le double avantage de produire un travail continu et de permettre l'emploi de l'acide sulfurique à 52°, tel qu'il sort des chambres

de plomb. Nous décrirons ces fours à l'occasion de la préparation du sulfate de soude (717).

364. Purification. — L'acide chlorhydrique du commerce est impur ; il contient de l'acide sulfurique entraîné, ainsi qu'un peu d'acide sulfureux et de chlorure de fer, produits par l'action de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique sur la fonte à haute température ; on y trouve, en outre, les sels contenus dans l'eau employée à la conden-

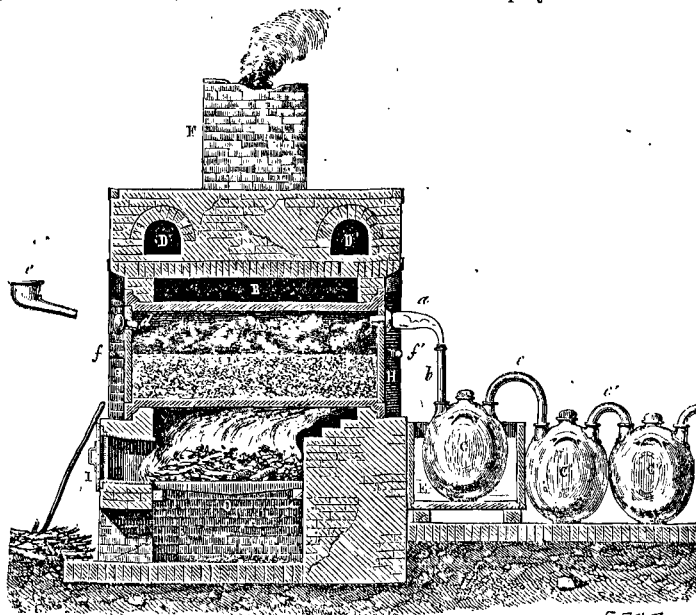


Fig. 205. — Préparation industrielle de l'acide chlorhydrique dans les cylindres.

sation de l'acide, et souvent un peu de chlorure d'arsenic, provenant de l'acide sulfurique préparé à l'aide des pyrites.

La présence de l'acide sulfurique se reconnaît par le chlorure de baryum. S'il y a de l'acide sulfureux, on le constate en ajoutant un peu de chlore après la précipitation préalable de l'acide sulfurique au chlore, décomposant l'eau, oxyde l'acide sulfureux et le transforme en acide sulfurique que le chlorure de baryum peut alors précipiter. L'arsenic se reconnaît au précipité jaune qu'il donne avec l'acide sulfhydrique.

Pour purifier l'acide chlorhydrique, on y ajoute d'abord un peu de bioxyde de manganèse pour produire le chlore nécessaire à l'oxydation de l'acide sulfureux ; ensuite, à l'aide du sulfure de baryum, on précipite à la fois l'acide sulfurique et l'arsenic. L'excès de chlore, s'il y en a, se combine avec le chlorure de fer de la dissolution.

Le liquide décanté devra être distillé.

365. Propriétés physiques. — L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, d'une odeur piquante, d'une saveur très-acide. Sa densité est 1,247 ; par suite, le poids d'un litre de ce gaz est :

$$1^{\text{er}}, 293 \times 1,247 = 1^{\text{er}}614.$$

Il a été liquéfié par Faraday à -80° , sous la pression ordinaire, ou à la température de 10° sous la pression de 40 atmosphères. On ne l'a pas encore solidifié, même dans un mélange d'acide carbonique solide, de protoxyde d'azote et d'éther.

L'eau dissout 464 fois son volume de gaz acide chlorhydrique à la température de 9° ; quand le gaz est pur, son absorption est instantanée. Pour faire l'expérience, on plonge dans une terrine pleine d'eau une éprouvette de ce gaz reposant sur une soucoupe qui contient du mercure, puis on la soulève. Dès que l'ouverture de cette éprouvette sort du mercure, l'eau s'y précipite avec une violence capable de briser le verre. On peut encore opérer avec un flacon, comme pour le gaz ammoniac (fig. 129). L'ascension de l'eau est beaucoup moins rapide quand le gaz est mélangé d'un peu d'air.

Un morceau de glace, introduit dans une cloche pleine d'acide chlorhydrique sur la cuve à mercure, fond immédiatement en absorbant le gaz.

366. Propriétés chimiques. — L'acide chlorhydrique est un acide très-corrosif. Il rougit fortement la teinture de tournesol. Au contact de l'air humide, il répand d'épaisses fumées (fig. 204), dues à ce que le gaz, s'emparant de la vapeur d'eau qui existe dans l'atmosphère, forme avec elle un composé ayant une force élastique très-faible, et, par suite, se condensant sous forme de brouillard. Pour faire l'expérience, on peut ouvrir une éprouvette de gaz recueilli sur le mercure, ou encore verser dans un tube fermé par un bout un peu d'acide sulfurique sur du sel marin ; on verra immédiatement apparaître des fumées blanches très-acides.

L'acide chlorhydrique est partiellement décomposable par la chaleur ou par le choc d'étincelles électriques en chlore et en hydrogène.

367. Dissociation de l'acide chlorhydrique. — Pour mettre en évidence la dissociation de l'acide chlorhydrique, M. H. Sainte-Claire Deville emploie l'appareil (chaud et froid) décrit au § 270 ; il recouvre la surface argentée du tube froid d'une petite couche de mercure, qui forme un amalgame inattaquable par l'acide chlorhydrique. On chauffe alors le tube de porcelaine à une température peu inférieure à celle du ramollissement de la porcelaine, et on fait passer un courant d'acide

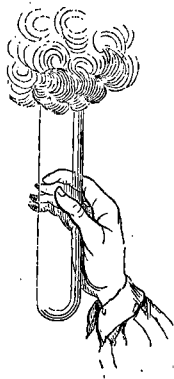


Fig. 204. — Fumées produites par le gaz acide chlorhydrique au contact de l'air.

chlorhydrique dans l'espace annulaire. On constate que le gaz acide chlorhydrique qui sort de l'appareil contient une petite quantité d'hydrogène que l'on isole en absorbant le gaz acide; et, à la fin de l'expérience, on reconnaît qu'il s'est formé à la surface du tube froid un peu de chlorure de mercure et de chlorure d'argent. L'acide chlorhydrique se dissocie donc sous l'influence de la chaleur, mais sa tension de dissociation est encore très-faible vers 1350 et 1400°.

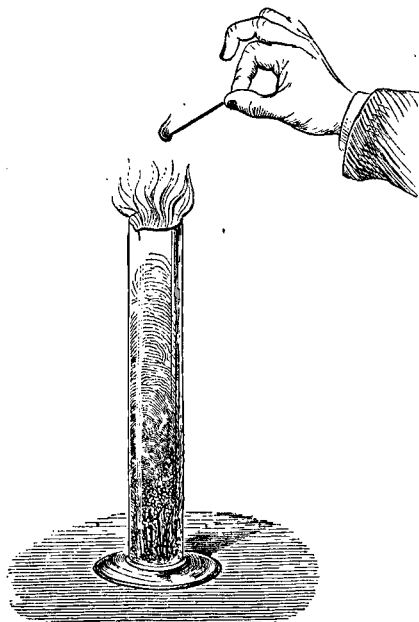
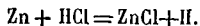


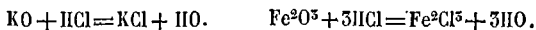
Fig. 205. — Action du zinc sur l'acide chlorhydrique concentré.

sa dissolution, se produit froid avec les métaux alcalins, ainsi qu'avec l'aluminium, le fer et le zinc; l'hydrogène est mis en liberté, et il se forme un chlorure métallique. Ex. : si dans une éprouvette à pied contenant du zinc (*fig. 205*) on verse de l'acide chlorhydrique en dissolution, il se produit une vive effervescence et il se dégage du gaz hydrogène qui, à l'approche d'une bougie, brûle avec une flamme très-vive :

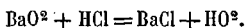


Cette réaction sert pour préparer l'hydrogène (81).

L'acide chlorhydrique, en agissant sur les oxydes basiques, forme des chlorures dont la formule correspond à celle de l'oxyde; il se produit en même temps de l'eau :



Avec les oxydes singuliers, comme le bioxyde de baryum, l'acide chlorhydrique donne un chlorure et de l'oxygène (97); ce dernier s'unit à l'eau :



Avec les sulfures, il produit un chlorure et de l'acide sulfhydrique.

368. Action de l'eau. Hydrates. — Le gaz acide chlorhydrique, mis en contact avec l'eau, ne s'y dissout pas simplement, à la manière du gaz ammoniac, par exemple; il forme un véritable combinaison avec dégagement de chaleur.

Cette dissolution, placée dans le vide ou chauffée, n'abandonne pas tout son gaz, tandis que la dissolution ammoniacale perd tout le sien.

La dissolution d'acide chlorhydrique saturée à -20° fournit un hydrate cristallisé $\text{HCl} + 4\text{HO}$ (MM. Isidore Pierre et Puchot), fusible à -18° . Saturée à 0° , elle a pour densité 1,21 et contient 40 pour 100 d'acide, ce qui correspond à $\text{HCl} + 6\text{HO}$.

Exposé à l'air, ce liquide répand d'épaisses fumées; il laisse échapper une partie de son gaz; sa densité devient alors 1,12; la composition de cet hydrate défini peut être représentée par la formule: $\text{HCl} + 12\text{HO}$.

Enfin, sous l'influence de la chaleur, une nouvelle quantité de gaz s'échappe et, la température s'élevant peu à peu, devient stationnaire à 110° . Le produit qui distille alors a pour densité 1,10; sa composition peut se représenter par la formule: $\text{HCl} + 16\text{HO}$. Quand on fait varier la pression que supporte la dissolution, on constate que la composition de la vapeur qui passe, à une température constante, est un peu différente de celle ci-dessus indiquée (Roscoë et Dittmar).

En mélangeant de la neige aussi spongieuse que possible (non massée) avec son poids d'acide chlorhydrique ordinaire à -1° , on obtient, par l'agitation, au bout d'une minute, une solution à peu près complète et ayant une température de $-37^\circ,5$. Si l'acide avait été préalablement refroidi à -18° , on aurait un abaissement de température suffisant pour congeler le mercure (M. G. Witz).

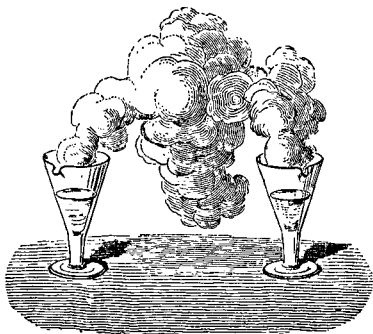


Fig 206. — Combinaison du gaz acide chlorhydrique avec le gaz ammoniac.

Le gaz acide chlorhydrique et le gaz ammoniac se combinent à volumes égaux pour former un corps solide, le chlorhydrate d'ammoniaque. On peut faire l'expérience à l'aide de deux éprouvettes d'égale capacité sur la cuve à mercure. Si on veut constater simplement la production du sel ammoniac, il suffit d'approcher l'un de l'autre deux verres (fig. 206) contenant, le premier une dissolution d'ammoniaque, le second une dissolution d'acide chlorhydrique; on verra aussitôt se former d'épaisses fumées blanches.

369. Composition. — On peut déterminer la composition de l'acide chlorhydrique par l'analyse ou par la synthèse.

1° ANALYSE. — Dans une cloche courbe (*fig. 207*) on fait passer 4 vol. de gaz acide chlorhydrique, puis on y introduit un globule de potassium et on chauffe avec une lampe à alcool. Le potassium s'empare du chlore et met l'hydrogène en liberté. Il reste à la fin de l'expérience 2 vol.



Fig. 207. — Analyse de l'acide chlorhydrique.

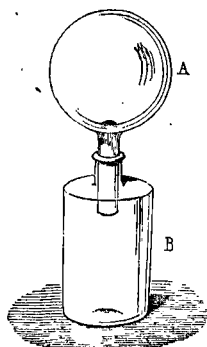


Fig. 208. — Synthèse de l'acide chlorhydrique.

d'hydrogène. De ce résultat et de la considération des densités on peut facilement déduire la composition de l'acide chlorhydrique.

En effet, si de la densité de l'acide chlorhydrique.	1,2170
On retranche la demi-densité de l'hydrogène.	0,0546
On obtient sensiblement la demi-densité du chlore.	<u>1,2124</u>

Un volume d'acide chlorhydrique est donc formé d'un demi-volume de chlore et d'un demi-volume d'hydrogène, unis sans condensation.

2° SYNTHÈSE. — Après avoir rempli de chlore sec, à la manière ordinaire, un flacon dont le col est usé à l'émeri, on remplit d'hydrogène sec un ballon de même capacité, dont le col peut, en pénétrant dans celui du flacon, le boucher hermétiquement (*fig. 208*). Les deux vases étant réunis, on les abandonne quelque temps à la lumière diffuse; la combinaison s'effectue lentement, et la teinte du chlore disparaît. On achève la combinaison en exposant l'appareil aux rayons solaires.

Si on ouvre alors les deux vases sur la cuve à mercure, on reconnaît que le volume n'a pas varié; il ne reste aucune trace de chlore ni d'hydrogène, car le tournesol n'y est pas décoloré et le gaz est complètement absorbable par l'eau. En effet, si on introduit une dissolution de tournesol, on constate que tout le gaz disparaît et que le tournesol se colore en rouge.

Cette expérience conduit à la même conclusion que la précédente: le chlore et l'hydrogène se combinent à volumes égaux sans condensation.

Comme d'ailleurs l'équivalent du chlore en volume est 2 vol., ainsi que celui de l'hydrogène, il en résulte que l'équivalent en volume de l'acide chlorhydrique est 4 vol.

Applications. — La plus grande partie de l'acide chlorhydrique préparée dans l'industrie est utilisée pour la fabrication du chlore et des hypochlorites décolorants (chlorure de chaux, eau de Javel).

On en emploie d'assez grandes quantités pour la préparation du sel ammoniac et des chlorures d'étain; pour isoler la gélatine des os, et pour obtenir des acides volatils, comme l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique.

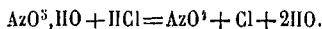
Pour reconnaître l'acide chlorhydrique dans les cas d'empoisonnement, M. Bouis propose de prendre les liquides dans lesquels on suppose qu'il existe de l'acide chlorhydrique; on les filtre, on y ajoute du chlorate de potasse et une feuille d'or; puis on maintient le mélange au bain-marie. S'il y a de l'acide chlorhydrique libre, l'or se dissout (on le constate par le chlorure d'étain); il n'en serait pas de même, s'il y avait seulement des chlorures, même en présence des acides qui existent dans l'estomac.

Mêlé avec l'acide azotique, l'acide chlorhydrique constitue l'eau régale, employée pour dissoudre l'or et le platine.

EAU RÉGALE

370. Composition. Propriétés. — L'eau régale est un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique. Elle peut dissoudre l'or et le platine, qui sont inattaquables par chacun de ces acides séparés. C'est à sa propriété de dissoudre l'or (*le roi des métaux*) qu'elle doit son nom.

Pour mettre en évidence l'action de ce mélange, on prend deux ballons contenant chacun une feuille d'or: dans l'un on met de l'acide azotique, dans l'autre de l'acide chlorhydrique, l'or reste inaltéré; on peut chauffer les ballons sans que l'attaque se produise; mais, si l'on vient à mêler les deux liquides, en versant le contenu de l'un des ballons dans l'autre, on voit immédiatement l'or disparaître. Dans le contact de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique, il s'est produit du chlore qui a dissous le métal:



Il se forme encore, dans le mélange de ces liquides, deux composés signalés par M. Baudrimont: l'acide chloro-azoteux AzO^2Cl (399) et l'acide chlorohypozotique AzO^2Cl^2 (400).

L'eau régale employée dans l'industrie est faite en mélangeant 1 partie d'acide azotique à 35° Baumé avec 4 parties d'acide chlorhydrique à 22°. On peut d'ailleurs varier ces proportions suivant l'usage auquel on destine cette eau régale.

BROME (Br)

Équiv. en poids = 80.

Équiv. en vol. = 2 vol.

371. Historique. État naturel. — Le brome et l'iode présentent avec le chlore de telles analogies dans leurs propriétés chimiques, qu'il nous suffira,

pour connaître leur histoire, de dire en quelques mots leurs propriétés physiques et leurs caractères chimiques essentiels.

Le brome a été découvert en 1826, dans les eaux mères des marais salants, par M. Balard, qui en a étudié les propriétés.

Le brome existe, comme le chlore et l'iode, dans les eaux de la mer; il s'y trouve en très-petite quantité, mais certains végétaux, comme les fucus et les varechs, jouissent de la remarquable propriété d'absorber des quantités relativement considérables de ce métalloïde. Un grand nombre de sources minérales salées contiennent également des bromures: telles sont par exemple, celles de Kreusnach et celles de Kissingen.

Le chlorure d'argent du Mexique exploité comme minerai contient aussi du bromure d'argent.

372. Préparation. — On obtient le brome par une réaction en tout semblable à celle qui donne le chlore dans le procédé de Berthollet. On chauffe le bromure de potassium ou le bromure de magnésium avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. Avec le bromure de potassium, il se produit du sulfate de potasse, du sulfate de manganèse et du brome :



Avec le bromure de magnésium on aurait du sulfate de magnésie au lieu de sulfate de potasse. La réaction se fait dans une cornue chauffée au bain de sable (fig. 209). Le brome se condense dans un ballon contenant de l'acide sulfu-

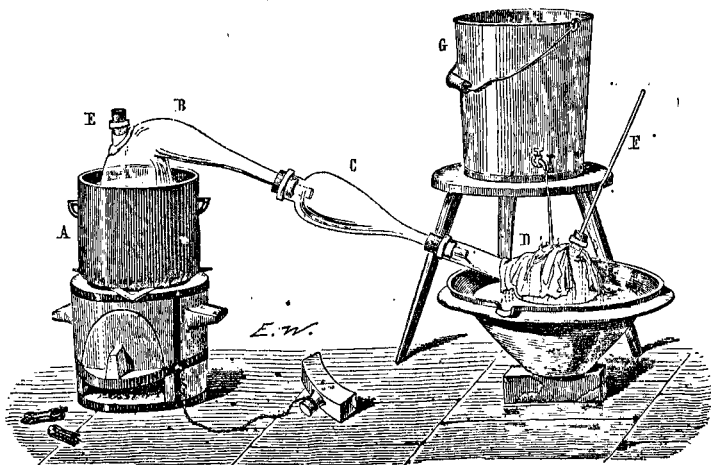
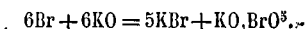


Fig. 209. — Préparation du brome.

rique qui surnage le brome et le préserve de l'évaporation. Le bromure de magnésium ordinairement employé dans cette préparation est obtenu par l'évaporation des eaux mères des cendres de varech, préalablement débarrassées (382) de l'iode qu'elles contenaient. On peut aussi employer du bromure de potassium obtenu par le procédé suivant, qui a servi à M. Balard pour découvrir et étudier le brome.

On traite l'eau mère des marais salants par un courant de chlore qui, déplaçant le brome, communique au liquide une teinte jaune. De l'éther agité avec ce liquide dissout tout le brome. On le décante et on le transforme par la potasse en bromure de potassium et bromate de potasse :



Ce mélange calciné perd son oxygène et se change tout entier en bromure,

Les bromures, ainsi préparés, ne sont pas complètement purs. Ils contiennent toujours un peu de chlorure, de sorte que le brome qu'on en extrait, contient un peu de chlore. Si l'on veut avoir du brome bien pur, on transforme le brome impur en bromure de baryum et on traite ce composé par l'alcool, qui le dissout sans dissoudre le chlorure. Le bromure de baryum, traité par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse, donne le brome.

373. Propriétés physiques. — Le brome est un liquide rouge brun, d'une odeur irritante très-désagréable; sa densité est de 2,97. Il se solidifie à -22° en lamelles cristallines gris de plomb. Le brome bout à 63° . La tension de sa vapeur est déjà considérable à la température ordinaire; la densité de cette vapeur est 5,94.

Il se dissout en grande quantité dans le chloroforme, l'éther et le sulfure de carbone, qui prennent une teinte rouge.

Il forme, avec l'eau à 0° , un hydrate cristallisable $\text{Br} + 10\text{HO}$, analogue à l'hydrate de chlore. Il se dissout à 15° dans 35 fois son volume d'eau.

374. Propriétés chimiques. — Le brome a des propriétés analogues à celles du chlore. Les bromures sont isomorphes avec les chlorures correspondants.

Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le potassium brûlent dans un flacon plein de vapeur de brome, comme dans le chlore. Le brome agit comme ce dernier sur les métaux; cependant la combinaison se fait en dégageant moins de chaleur qu'avec le chlore. Il en est de même de la combinaison avec l'hydrogène. Ainsi, le brome et l'hydrogène ne se combinent pas à la température ordinaire, même sous l'influence de la lumière solaire; ils se combinent à une température peu élevée, surtout en présence de la mousse de platine.

Au rouge, ce corps décompose l'eau, comme le chlore, pour s'emparer de son hydrogène; la dissolution du brome se décompose comme la dissolution de chlore, sous l'influence des rayons solaires.

Le brome détruit, comme ce corps, les matières colorantes. Il tache la peau en jaune, et attaque énergiquement les organes respiratoires. Il est chassé, par le chlore, de ses combinaisons avec les métaux ou avec l'hydrogène.

L'oxygène forme avec le brome des composés plus stables qu'avec le chlore. Le brome forme, avec le chlore, un bromure BrCl^3 , liquide jaune, volatil, soluble dans l'eau et donnant avec les alcalis un chlorure et un bromate.

375. Usages. — Le brome est employé en photographie, concurremment avec l'iode. On l'emploie en médecine à la dose de 5 à 10 centigrammes dissous dans 150 grammes d'eau, dans les cas d'angine couenneuse et dans le croup.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU BROME

On n'a étudié jusqu'ici que trois composés oxygénés du brome :

Acide hypobromeux BrO, HO^1 .

¹ $\text{Br} + \text{O} + 11\text{O} = \text{BrO}, \text{HO}$ dissous absorbe 6,200 calories.

$\text{Br} + \text{O}^3 + 11\text{O} = \text{BrO}^3, \text{HO}$ dissous absorbe 24,800 calories.

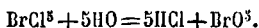
Acide bromique BrO^5, HO .
 — hyperbromique BrO^7, HO .

376. Acide hypobromeux. — M. Balard l'obtient à l'état de dissolution en agitant de l'oxyde de mercure ou de l'oxyde d'argent avec de l'eau et de la vapeur de brome. La dissolution est concentrée dans le vide, mais on ne peut pas lui enlever toute son eau sans la décomposer.

Le brome, au contact d'une dissolution étendue de potasse, donne du bromure de potassium et de l'hypobromite de potasse qui jouit de propriétés décolorantes comme l'hypochlorite correspondant.

377. Acide bromique. — L'acide bromique se prépare en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique dans une dissolution de bromate de baryte, et concentrant dans le vide la dissolution d'acide bromique.

L'acide bromique se forme encore dans la décomposition du chlorure de brome par l'eau :

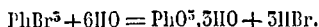


La dissolution concentrée d'acide bromique est incolore, sirupeuse, très-acide et douée d'un grand pouvoir oxydant et décolorant; elle rougit, puis décolore le tournesol. Elle oxyde l'acide sulfureux, l'acide phosphoreux et l'acide sulfhydrique. Elle se décompose par une ébullition prolongée.

378. Acide hyperbromique. — Il se produit lorsqu'on fait réagir le brome sur l'acide perchlorique.

ACIDE BROMHYDRIQUE

379. Préparation. — L'acide bromhydrique se forme dans la combinaison directe du brome et de l'hydrogène à une température élevée¹. On le prépare par la décomposition du bromure de phosphore au contact de l'eau; il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide bromhydrique :



La réaction se fait en introduisant dans une cornue (*fig.* 210) du phosphore rouge, une très-petite quantité d'eau et du brome. En chauffant légèrement, on produit du bromure de phosphore qui, se décomposant au fur et à mesure qu'il prend naissance, donne de l'acide bromhydrique que l'on peut recueillir dans un flacon bien sec. L'emploi du phosphore rouge, indiqué par M. Personne, a rendu facile cette préparation qui, avec le phosphore ordinaire, exigeait de grandes précautions².

On peut enfin obtenir une dissolution étendue d'acide bromhydrique en faisant arriver un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de brome; il se produit de l'acide bromhydrique avec dépôt de soufre :



¹ $\text{H} + \text{Br} = \text{HBr}$ gaz dégage 15,000 calories.

$\text{H} + \text{Br} = \text{HBr}$ dissous dégage 55,000 calories.

² On ne peut pas employer, pour obtenir l'acide bromhydrique, le procédé qui a servi à préparer l'acide chlorhydrique (**363**), parce que l'acide bromhydrique décompose l'acide sulfurique en produisant du brome et de l'eau.

On prépare encore l'acide bromhydrique gazeux en faisant arriver peu à peu du brome dans une grande cornue tubulée, presque complètement remplie de naphthaline. Il se forme de la naphthaline bromée, et l'hydrogène déplacé, s'unissant au brome libre, se dégage à l'état d'acide bromhydrique.

380. Propriétés. — L'acide bromhydrique est un gaz incolore, d'une odeur vive et piquante, d'une saveur très-acide; sa densité est 2,798. Il fume au contact de l'air comme l'acide chlorhydrique, en s'emparant de la vapeur d'eau. Il se liquéfie à -60° et se solidifie à -73° .

Il est décomposé par le chlore et par l'oxygène.

Les métaux alcalins, ainsi que le fer et le zinc, le décomposent rapidement en mettant en liberté un volume d'hydrogène moitié de celui du gaz. Le mercure et l'argent l'attaquent lentement (M. Berthelot).

La dissolution concentrée d'acide bromhydrique fume au contact de l'air; elle perd du gaz comme le fait la dissolution d'acide chlorhydrique, et donne comme elle un produit défini ayant un point fixe d'ébullition. Saturée à très-basse température, la dissolution donne un hydrate cristallisé $HBr + 4HO$ qui fond à -11° (M. Berthelot).

IODE (Io)

Équiv. en poids = 127.

Équiv. en vol. = 2 vol.

381. État naturel. — L'iode a été trouvé par Courtois, en 1811, dans les eaux mères des cendres de varechs. C'est à Gay-Lussac (1813) qu'on doit la connaissance de ses principales réactions.

Il se trouve avec le brome dans les fucus et les varechs, dans les éponges et dans le foie des morues. Il existe dans un grand nombre de sources minérales, entre autres dans celles de Saxon (Valais). L'ioduro d'argent est associé au chlorure et au bromure d'argent du Chili et du Mexique.

Le nitrate de soude du Pérou contient de l'iodure et de l'iodate de soude.

382. Préparation.

— On extrait d'ordinaire l'iode des eaux mères des cendres de varechs ou des eaux mères du nitrate de soude.

Les eaux mères des cendres de varechs sont d'abord mises en ébullition avec de l'acide sulfurique qui transforme en sulfates tous les sulfures, sulfites et hyposulfites, en chassant l'acide sulfhydrique ou l'acide sulfureux qui réagiraient sur le chlore.

On étend ensuite la liqueur avec de l'eau, et on y fait passer un courant de chlore, que l'on arrête assez tôt pour ne précipiter que l'iode, en laissant le

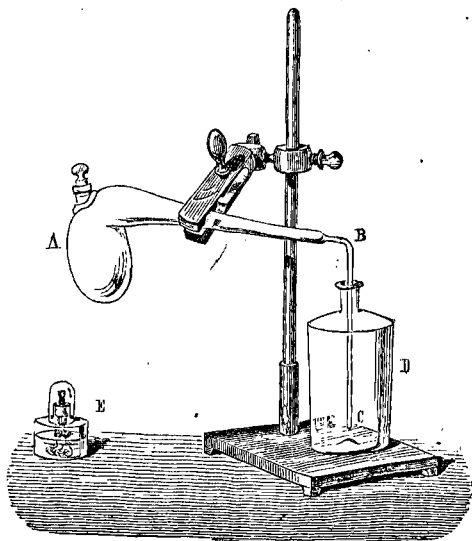


Fig. 210. — Préparation de l'acide bromhydrique.

brome à l'état de bromure; les eaux mères dont on a précipité l'iode sont ensuite employées (372) pour l'extraction du brome.

Quant à l'iode précipité, on le lave, on le sèche, puis on le soumet à la distillation dans les cornues de grès C chauffées au bain de sable (fig. 211); l'iode en vapeur se condense dans de grands récipients A en grès, où il cristallise.

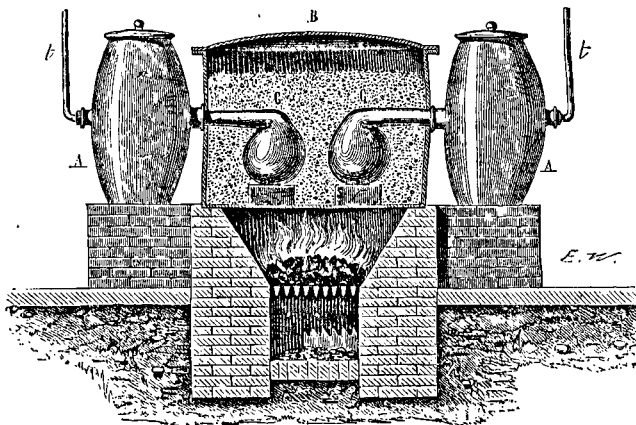
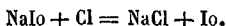
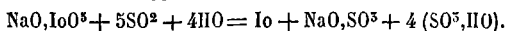


Fig. 211. — Purification de l'iode par distillation.

Pour extraire l'iode des eaux mères des nitrates de soude du Pérou, on ajoute d'abord du chlore qui précipite l'iode des iodures :



On précipite ensuite l'iode des iodates en employant un courant d'acide sulfurique qui s'empare de l'oxygène de l'acide iodique



383. Propriétés. — L'iode est un corps solide, gris d'acier, doué d'un éclat presque métallique; sa densité est 4,95. Il fond à 107° et bout à 175°, en donnant une vapeur d'une très-belle couleur violette. La densité de cette vapeur est 8,716. La tension de la vapeur d'iode est déjà sensible à froid; elle croît très-rapidement quand la température s'élève.

L'iode est peu soluble dans l'eau, qui en dissout $\frac{1}{7000}$ et se colore en jaune; il se dissout mieux dans l'alcool, le chloroforme et le sulfure de carbone, qui prennent une belle couleur violacée; il se dissout également et en grande quantité dans l'acide iodhydrique et les iodures alcalins.

L'iode a une odeur excessivement désagréable et caractéristique.

384. Propriétés chimiques. — L'iode se comporte comme le chlore et le brome vis-à-vis des métaux. Les iodures sont isomorphes des chlorures et des bromures: aussi ces trois corps se trouvent-ils constamment réunis dans la nature. Les mines d'argent du Mexique contiennent des chlorure, bromure et iode d'argent.

Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le potassium brûlent dans la vapeur d'iode comme dans le chlore ou dans la vapeur de brome.

L'action de l'iode sur l'hydrogène et les métaux est cependant plus faible que celle du chlore et celle du brome ; l'iode se combine directement avec l'hydrogène sous pression dans un tube de verre fermé et chauffé à 440° ou sous l'influence de la mousse de platine : le chlore et le brome déplacent l'iode de l'acide iodhydrique et des iodures métalliques. L'action sur l'oxygène suit un ordre inverse : celle de l'iode est supérieure à celle du brome et à plus forte raison à celle du chlore. Aussi l'iode forme-t-il avec l'oxygène moins de composés que le chlore, et l'acide iodique est-il plus stable que l'acide chlorique.

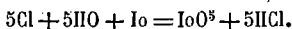
L'iode est, comme le chlore et le brome, très-dangereux à respirer ; il désorganise les tissus et cause des crachements de sang.

385. Réactif de l'iode. — La propriété caractéristique de l'iode est la coloration bleue que des traces de ce corps, en dissolution dans l'eau, développent, à la température ordinaire, au contact de l'empois d'amidon : il se produit un composé $(C^{12}H^{10}O^{10})^5I$. La sensibilité de ce réactif est telle, qu'on peut découvrir, dans une dissolution, un millionième d'iode. Nous allons employer ce procédé pour reconnaître la présence d'un iodure dans une dissolution, et pour mettre en évidence la double faculté que possède l'iode de se combiner à peu près indifféremment avec l'hydrogène ou avec l'oxygène, suivant que les circonstances peuvent donner l'un ou l'autre de ces gaz.

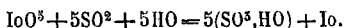
Si l'on met une petite quantité d'iodure de potassium, par exemple, dans de l'eau, et qu'on y ajoute de l'empois d'amidon, la liqueur reste incolore ; mais quelques gouttes de chlore, mettant en liberté l'iode, font immédiatement apparaître la coloration bleue. La réaction produite est représentée par la formule :



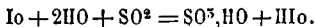
Si on emploie un excès de chlore, la coloration disparaît, parce que l'eau est décomposée : le chlore s'empare de l'hydrogène, et l'iode prend l'oxygène :



On peut remettre l'iode en liberté et faire reparaitre la teinte bleue en versant dans la liqueur de l'acide sulfureux qui réduit l'acide iodique :



Un excès d'acide sulfureux ferait de nouveau disparaître la coloration, par suite d'une nouvelle décomposition de l'eau, déterminée par l'action de l'acide sulfureux sur l'oxygène, en présence de l'iode qui s'empare de l'hydrogène :



On se trouve ainsi ramené à une combinaison où l'iode peut être mis en liberté par le chlore.

La coloration bleue, que l'iode donne à l'empois d'amidon, disparaît quand on élève la température à 100° ; elle reparait ensuite par refroidissement.

386. Applications. — L'iode est constamment utilisé dans les laboratoires ; la photographie en emploie de très-grandes quantités, grâce à la propriété que possède l'iodure d'argent d'être, comme le chlorure et le bromure, attaqué par la lumière et soluble dans l'hyposulfite de soude.

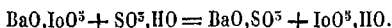
La médecine utilise également l'iode : l'iodure de potassium est recommandé dans beaucoup de maladies ; c'est aux propriétés de l'iode qu'on attribue les bons effets de l'huile de foie de morue et de l'huile de foie de raie.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'IODE.

387. Composition. — On ne connaît jusqu'ici que deux composés oxygénés de l'iode¹ :

L'acide iodique. . . . IoO^5 . | L'acide hyperiodique. . . . IoO^7 .

388. Acide iodique (IoO^5). — Il a été découvert en 1815 par Davy. On l'obtient en faisant bouillir, avec de l'acide sulfurique étendu, l'iodate de baryte, corps cristallisé, très peu soluble dans l'eau². On concentre par évaporation l'acide obtenu :



On facilite la réaction en ajoutant à la liqueur un peu d'acide azotique, qui dissout l'iodate de baryte et facilite ainsi l'action de l'acide sulfurique. Il cristallise très-difficilement dans une liqueur neutre, et très facilement en présence d'un petit excès d'acide sulfurique, en prismes droits à base rhombe, dont la composition est représentée par la formule $\text{IoO}^5 + \text{HO}$.

389. Propriétés. — L'acide iodique monohydraté IoO^5, HO solide a pour densité 4,869. Chauffé en vase clos, il se dissocie en donnant de l'eau et de l'acide anhydre, et sa tension de dissociation est indépendante de la quantité d'acide anhydre formée (il ne se produit donc pas d'acide $\text{IoO}^5, \frac{1}{2}, \text{HO}$, comme l'avait supposé Millon). Chauffé à l'air libre, il perd peu à peu toute son eau et devient anhydre à 200°. Si l'on continue à chauffer, il se décompose à 300° en iode et en oxygène.

L'acide iodique hydraté est très soluble dans l'eau; sa solution rougit, puis décolore la teinture de tournesol. C'est, comme les acides bromique et chlorique, un oxydant très-énergique.

Le phosphore, mis en contact avec une dissolution concentrée et froide d'acide iodique, s'y dissout avec élévation de température et souvent inflammation : il se forme de l'iode et de l'acide phosphorique. L'arsenic agit de même sans toutefois s'enflammer, et se transforme en acide arsénique.

Les métaux sont généralement attaqués, mais l'action est limitée par suite de la formation d'un iodate insoluble à la surface du métal.

L'acide sulfurique monohydraté le dissout à chaud, et le laisse déposer par refroidissement; il ne forme pas de combinaisons avec cet acide, pas plus qu'avec les acides azotique, phosphorique ou borique.

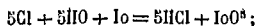
L'hydrogène ne décompose pas l'acide anhydre à 250°, sous la pression ordinaire; il le décompose à cette température sous la pression de 2 atmosphères.

¹ $\text{Io} + \text{O}^8 + \text{HO} = \text{IoO}^8, \text{HO}$ dissous dégage 21,000 calories.

$\text{Io} + \text{O}^7 + \text{HO} = \text{IoO}^7, \text{HO}$ dissous dégage 15,000 —

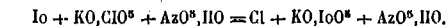
² L'iodate de baryte s'obtient en précipitant par le chlorure de baryum l'iodate de potasse impur préparé par l'un des procédés suivants :

1° On fait agir du chlore sur l'iode en présence de l'eau; il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique :



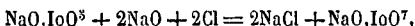
on chasse l'acide chlorhydrique, puis on sature par le carbonate de potasse, ce qui donne de l'iodate de potasse et de l'acide carbonique.

2° On chauffe ensemble de l'iode, du chlorate de potasse et un peu d'acide azotique:



Le gaz acide sulfhydrique agit à froid et instantanément, avec dégagement de chaleur et souvent de lumière; il se produit du soufre, de l'eau, de l'iode et de l'acide iodhydrique. Le gaz acide chlorhydrique le réduit en donnant de l'eau et du trichlorure d'iode (M. A. Ditte).

390. Acide hyperiodique ($\text{I}^{\text{O}^7}, 5\text{H}^{\text{O}}$). — Il se forme de l'acide hyperiodique lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution d'un iodate de soude très alcalin :



L'acide hyperiodique se combine avec l'excès de soude et forme de l'hyperiodate de soude. Ce sel, dissous dans l'acide azotique et traité par l'azotate de plomb, donne un précipité d'hyperiodate tribasique de plomb $3\text{PbO}, 2\text{H}^{\text{O}}, \text{I}^{\text{O}^7}$, qu'on lave et qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique étendu.

391. Propriétés. — L'acide hyperiodique n'est connu qu'à l'état hydraté. Il cristallise avec 5 équiv. d'eau ($\text{I}^{\text{O}^7}, 5\text{H}^{\text{O}}$) en prismes obliques à base rhombe.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond à 130° et se décompose vers 200° en eau, oxygène et acide iodique, il est très-peu soluble dans l'eau.

Les acides sulfureux, sulfhydrique et chlorhydrique, le décomposent.

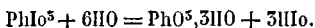
Il peut servir à faire reconnaître les sels de soude, car il forme avec la soude un précipité cristallin à peine soluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide azotique.

ACIDE IODHYDRIQUE (HI^{O})

Équiv. en poids = 128.

Équiv. en vol. = 4 vol.

392. Préparation. — L'acide iodhydrique, découvert par Gay-Lussac, s'obtient comme l'acide bromhydrique¹. On décompose l'iodure de phosphore par l'eau :



M. H. Sainte-Claire Deville fait cette préparation en mettant dans un flacon tubulé et bouché à l'émeri (fig. 214) du phosphore rouge, de l'iode en excès et de l'eau (ou mieux une dissolution concentrée d'iodure de potassium qui dissout plus d'iode que l'eau.) A la tubulure latérale est fixé un tube C qui conduit le gaz dans des flacons secs où on le recueille, car on ne peut le recevoir sur le mercure, qu'il attaque rapidement. Il suffit de chauffer un peu au bain-marie pour avoir un abondant dégagement de gaz.

Si l'on veut préparer une dissolution concentrée d'acide iodhydrique, on fait arriver le tube à la surface de l'eau

¹ On ne peut pas employer le procédé qui a servi pour l'acide chlorhydrique (363) parce que l'acide iodhydrique décompose l'acide sulfurique.

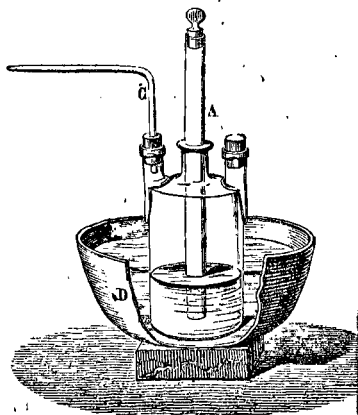


Fig. 212. — Préparation de l'acide iodhydrique (H. Sainte-Claire Deville).

contenue dans un petit flacon ; on a d'ailleurs la précaution de souffler une ampoule vers le milieu du tube abducteur, afin d'éviter l'absorption.

On obtient une dissolution étendue d'acide iodhydrique en faisant arriver un courant d'acide sulfhydrique, venant d'un ballon *a* et lavé en *b*, dans un flacon *c* contenant une petite quantité d'eau (fig. 215) au fond de laquelle on

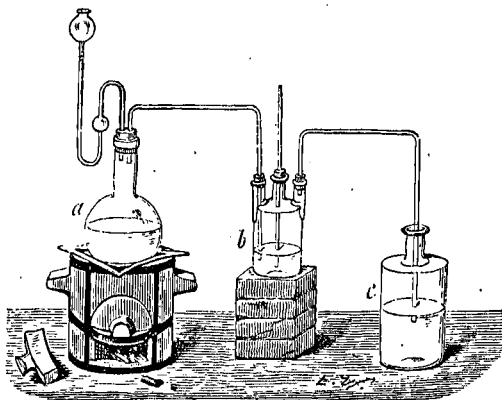


Fig. 215. — Préparation de l'acide iodhydrique par l'action de l'acide sulfhydrique sur l'iode en suspension dans l'eau.

est mis de l'iode. Il se forme de l'acide iodhydrique étendu avec dépôt de soufre¹ :



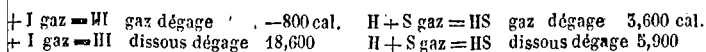
Quand tout l'iode a disparu, on filtre pour séparer le soufre, et on porte ensuite quelques instants à l'ébullition pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique. La liqueur ainsi purifiée doit précipiter en jaune les sels de plomb ; elle précipiterait en noir, s'il y avait de l'acide sulfhydrique.

L'acide iodhydrique se produit encore par la combinaison directe des deux gaz sous pression dans un tube de verre fermé et chauffé à 440° (M. Hautefeuille), et sous l'influence de la mousse de platine.

393. Propriétés. — C'est un gaz incolore, dont la densité est 4,443 ; il se dissout à l'air humide d'abondantes fumées, parce qu'il se combine avec la vapeur d'eau comme les acides chlorhydrique et bromhydrique ; il est comme eux très soluble dans l'eau. Il forme un hydrate bouillant à 128° et ayant pour densité 1,07 ; sa composition est représentée par la formule $\text{HI} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Cette dissolution se décompose au contact de l'air en donnant de l'eau et de

¹ M. Berthelot a constaté que le gaz acide iodhydrique se décompose au contraire décomposé par le soufre, lentement à froid, et rapidement à 100°. 4 vol. de gaz acide iodhydrique chauffés en tube scellé avec du soufre donnent 2 vol. de gaz acide sulfhydrique. On ouvre le tube sur l'eau, celle-ci remplit le tube à moitié, en restant transparente ; elle se trouble ensuite par la réaction inverse de l'iode sur l'acide sulfhydrique dissous. Ces réactions inverses s'expliquent par les quantités de chaleur dégagées :



l'iode : $3\text{I}_2 + \text{O} = 2\text{HO} + \text{I}_2$; en même temps, elle se colore en brun, parce qu'elle dissout l'iode mis en liberté; elle redevient ensuite incolore par la précipitation de l'iode qui, se déposant lentement, forme de très-beaux cristaux.

Un mélange de 4 vol. de gaz acide iodhydrique et de 1 vol. d'oxygène prend feu au contact d'une flamme (M. Berthelot).

L'acide iodhydrique se dissocie sous l'influence de la chaleur. La décomposition est progressive quand la température s'élève. La mousse de platine favorise cette décomposition (M. Hautefeuille).

Il est décomposé par le chlore et le brome qui s'empare de son hydrogène.

Le mercure décompose l'acide iodhydrique en s'emparant de l'iode.

Une lame d'argent abandonnée dans une dissolution d'acide iodhydrique se recouvre peu à peu de cristaux d'iodure d'argent. (M. H. Sainte-Claire Deville).

L'argent en limaille décompose la dissolution avec violence.

394. Chlorures d'iode. — On connaît deux chlorures d'iode, dont la composition correspond aux formules ICl et ICl^3 .

Le protochlorure ICl s'obtient en faisant arriver un courant de chlore sur de l'iode jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide brun foncé.

Sa densité à 0° est 2,263, il se solidifie vers 25°.

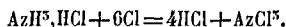
Le trichlorure ICl^3 résulte de l'action prolongée du chlore sur l'iode; il cristallise en aiguilles jaune orangé. Sous l'influence de la chaleur, il se dissocie en chlore et protochlorure ICl .

Ces corps cèdent facilement leur chlore aux composés hydrogénés: aussi, pour substituer le chlore à l'hydrogène dans un de ces composés, on peut y faire arriver un courant de chlore après y avoir fait dissoudre un peu d'iode. Il se forme du chlorure d'iode qui, cédant son chlore à la matière, remet en liberté de l'iode, de sorte qu'une quantité limitée d'iode peut servir à substituer une quantité illimitée de chlore.

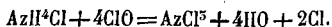
395. Bromures d'iode. — Le brome forme avec l'iode une combinaison cristalline IBr qui, au contact d'un excès de brome, se transforme en un liquide brun foncé, soluble dans l'eau et dont la formule paraît être IBr^3 .

COMBINAISONS DU CHLORE, DU BROME ET DE L'IODE AVEC L'AZOTE.

396. Chlorure d'azote (AzCl^3). — Il se produit quand on fait agir du chlore sur du chlorhydrate d'ammoniaque. Pour cela, on renverse un flacon plein de chlore sur une dissolution de sel ammoniac dans 10 fois son poids d'eau; il se produit de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'azote :



On l'obtient aussi très-facilement en faisant agir une dissolution de sel ammoniac sur une dissolution d'acide hypochloreux; un excès de ce dernier corps lui donne de la stabilité :



C'est un liquide jaune huileux, insoluble dans l'eau, et dont la densité est 1,633. C'est un corps éminemment explosif; un équivalent de chlorure d'azote dégage en se décomposant, 58,000 calories (H. Sainte-Claire Deville et P. Hautefeuille). Cette décomposition se fait avec une violente explosion quand on le met en

contact avec du phosphore, de l'arsenic, du sélénium, des corps gras ou de l'essence de térébenthine.

Si l'on recouvre d'une couche de cette dernière substance une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque dans laquelle on fait arriver les deux pôles d'une pile, le chlore qui se dégage au pôle positif, réagissant sur le chlorhydrate d'ammoniaque, donne du chlorure d'azote qui, entraîné par le gaz qui se dégage, arrive au contact de l'essence et s'y décompose en faisant entendre une série de petites explosions sans danger. L'eau le décompose lentement; il se forme de l'acide azoteux et de l'acide chlorhydrique.

Il se décompose avec une violente explosion lorsqu'on chauffe à 100°.

L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide sulfureux le décomposent sans explosion.

C'est un corps excessivement dangereux à manier; on doit en éviter la production dans l'action du chlore sur l'ammoniaque.

MM. II. Sainte-Claire Deville et Hautefeuille en ont déterminé la composition en dosant le chlore et l'ammoniaque qui prennent naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorure d'azote.

397. Bromure d'azote ($AzBr^5$). — Ce corps se produit, d'après Millon, par l'action du chlorure d'azote sur le bromure de potassium. Le liquide brun noirâtre ainsi obtenu détone par l'action des acides chlorhydrique et bromhydrique, ainsi que par l'action de l'ammoniaque. Son étude a besoin d'être reprise.

398. Iodures d'azote ($AzIo^5$ et $Az^2H^5Io^5$). — On obtient ce dernier en faisant réagir l'iode en poudre sur une dissolution concentrée d'ammoniaque. On décante au bout de quelque temps le liquide coloré en brun, qui est une dissolution d'iode dans l'acide iodhydrique, et il reste une poudre d'un brun noirâtre que l'on met à sécher par petites portions sur du papier à filtrer. Suivant M. Bunsen, ce composé a pour formule $Az^2H^5Io^5$.

Il peut être manié sans danger quand il est humide, mais il détone par le moindre frottement, ou par une élévation de température, quand il est sec.

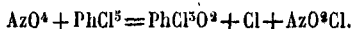
L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide sulfhydrique le décomposent sans explosion.

On obtient l'iodure d'azote $AzIo^5$ en faisant agir une solution alcoolique d'iode sur une solution alcoolique d'ammoniaque (M. Stahlschmidt). Les propriétés de ce corps sont analogues à celles du composé $Az^2H^5Io^5$.

OXYCHLORURES D'AZOTE

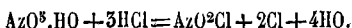
399. Acide chloroazoteux (AzO^2Cl). — Il se produit par l'union directe du chlore et du bioxyde d'azote : 2 vol. de chlore s'unissent à 4 vol. de bioxyde d'azote pour former 4 vol. d'acide chloroazoteux.

Il se produit encore par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide hypoazotique à la température de 24° :



C'est un gaz orangé qui se liquéfie à -5° en un liquide rouge.

L'eau le décompose en acide chlorhydrique et acide azoteux. Au contact des alcalis, il donne un chlorure et un azote. Il n'agit ni sur l'or, ni sur le platine; c'est l'un des produits qui existent (370) dans l'eau régale :

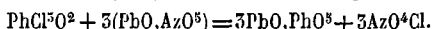


400. Acide chloro-hypoazotique (AzO^2Cl^2). — Ce produit se dégage lorsqu'on chauffe au bain-marie, à une douce chaleur, de l'eau régale formée d'une partie d'acide azotique concentré et de trois parties d'acide chlorhydrique; on condense dans un vase refroidi à 0° l'acide azotique entraîné, et on reçoit les vapeurs d'acide chloro-hypoazotique dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant. Sa production s'exprime par la formule:

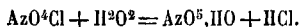


C'est un liquide rouge, fumant à l'air. Il bout à -7° . Au contact de l'eau, il donne des acides chlorhydrique, azoteux et azotique. Avec les alcalis, il donne des chlorures, des azotites et des azotates.

401. Acide chloroazotique (AzO^4Cl). — Ce corps prend naissance dans l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'azotate de plomb:



C'est un liquide très-mobile, presque incolore, bouillant à $+5^\circ$. L'eau le décompose en donnant de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique:



D'après M. Weber et M. Hampe, il forme avec le bichlorure d'étain un composé $\text{SnCl}^2, \text{AzO}^4\text{Cl}$, et avec le sesquichlorure de fer le corps $\text{Fe}^2\text{Cl}^3, \text{AzO}^4\text{Cl}$; MM. Odet et Vignon, en le faisant agir sur l'azotate d'argent sec, ont obtenu du chlorure d'argent et de l'acide azotique anhydre.

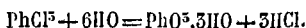
402. Acide bromoazoteux (AzO^2Br). — Le brome, en agissant sur l'acide hypoazotique refroidi par un mélange réfrigérant, donne de l'acide bromoazoteux AzO^2Br , qui bout à -2° . Il se décompose, sous l'influence de la chaleur, en bioxyde d'azote et acide bromo-hypoazotique AzO^2Br^2 , qui bout à 46° . Ces deux corps sont décomposés par l'eau.

COMBINAISONS DU CHLORE, DU BROME ET DE L'IODE AVEC LE PHOSPHORE

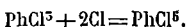
403. Trichlorure de phosphore ($\text{PhCl}^3 = 4 \text{ vol.}$). — On l'obtient en faisant passer un courant lent de chlore sec sur du phosphore fondu dans une cornue tubulée D (fig. 214) munie d'un récipient refroidi E, où vient se condenser le chlorure de phosphore produit. Ce chlorure est ensuite redistillé sur du phosphore, puis seul.

C'est un liquide incolore dont la densité est 1,61. Il bout à 78° ; la densité de sa vapeur est 4,74. Il dissout le phosphore, et se dissout lui-même dans le sulfure de carbone et la benzine.

Il répand à l'air des fumées blanches; il se décompose au contact de l'eau en acide chlorhydrique et acide phosphoreux:



404. perchlorure ou pentachlorure de phosphore ($\text{PhCl}^5 = 8 \text{ vol.}$). — On l'obtient en faisant arriver un courant de chlore sec dans le trichlorure de phosphore. On emploie pour cela le même appareil (fig. 214) que pour préparer le trichlorure de phosphore:



Le pentachlorure de phosphore se dépose dans le col de la cornue et sur les parois du récipient.

C'est un corps solide, blanc jaunâtre, cristallisé en prismes droits à base rhombe. Il se sublime sans fondre. Si on augmente un peu la pression qu'il supporte, il fond et bout à peu près à 148°. Sa densité de vapeur, qui est 4,99

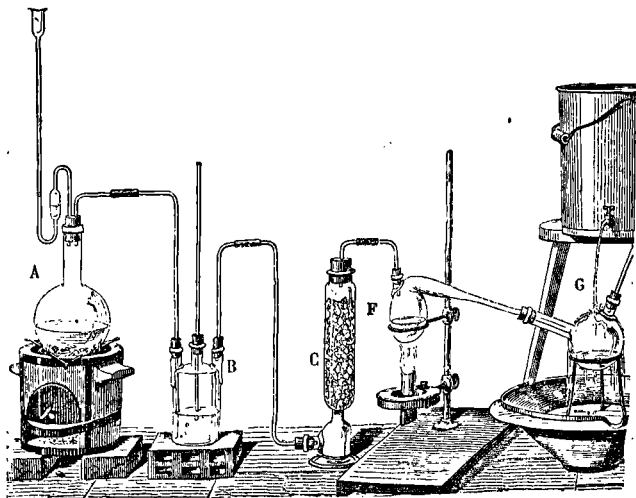


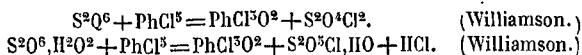
Fig. 214. — Préparation du trichlorure de phosphore.

à 190°, diminue quand la température s'élève, et devient à 290° égale à 3,65 : elle reste ensuite constante et correspond à 8 volumes.

La variation de sa densité avec la température peut s'expliquer par la dissociation du pentachlorure qui, sous l'influence de la chaleur, se dédouble partiellement en trichlorure PhCl^3 et chlore libre. La décomposition n'est complète qu'à 290° environ. M. H. Sainte-Claire Deville a constaté que la vapeur de perchlorure de phosphore, sensiblement incolore à basse température, prend de plus en plus la couleur du chlore quand la température s'élève.

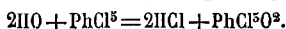
M. Cahours regarde ce composé comme résultant de la combinaison de 4 volumes de vapeur de trichlorure de phosphore PhCl^3 avec 4 volumes ou 2 équivalents de chlore unis sans condensation suivant la loi de Gay-Lussac. Cette explication du résultat observé est fondée sur la manière dont la vapeur d'eau (405), l'acide sulfhydrique (406) et le gaz ammoniac (407), agissent sur ce corps. En effet, dans ces réactions, deux équivalents de chlore peuvent être enlevés plus facilement que les trois autres.

Le perchlorure de phosphore est fréquemment employé pour substituer le chlore à l'oxygène :

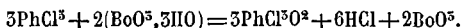


Il se combine avec un grand nombre de chlorures métalliques avec lesquels il donne des composés cristallisés.

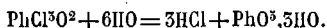
405. Chloroxyde de phosphore (PhCl^5O^2). — Si l'on fait agir de la vapeur d'eau sur le perchlorure de phosphore, il se forme de l'acide chlorhydrique gazeux et du *chloroxyde de phosphore*, qui diffère du perchlorure en ce que 2 équivalents de chlore ont été remplacés par 2 équivalents d'oxygène :



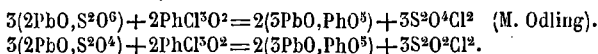
On le prépare ordinairement en chauffant du perchlorure de phosphore avec de l'acide borique cristallisé :



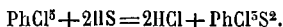
Ce corps PhCl^5O^2 , découvert par M. Wurtz, est un liquide incolore d'une odeur très-irritante, dont la densité est 1,7 ; il bout à 110°. Au contact d'un grand excès d'eau, il se décompose en acide phosphorique et chlorhydrique :



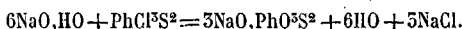
L'oxychlorure de phosphore est employé comme le perchlorure de phosphore pour substituer du chlore à l'oxygène. Ainsi, en agissant sur le sulfate et le sulfite de plomb, il donne des oxychlorures de soufre :



406. Chlorosulfure de phosphore (PhCl^5S^2). — Si l'on fait agir l'acide sulfhydrique sur le perchlorure de phosphore, il se forme de l'acide chlorhydrique et du chlorosulfure de phosphore (Sérullas) :

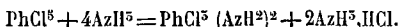


C'est un liquide incolore dont la densité est 1,65 ; il bout à 128°. Avec la soude, il donne à l'ébullition un chlorure et un sulfoxyphosphate (M. Wurtz) :



Ce sulfoxyphosphate cristallise avec 24 équivalents d'eau comme le phosphate de soude ordinaire : traité par les acides, il donne l'acide sulfoxyphosphorique.

407. Chloramidure de phosphore $\text{PhCl}^5(\text{AzH}^2)^2$. — Gerhardt l'a obtenu en faisant réagir le gaz ammoniac sur le perchlorure de phosphore :



408. Tribromure de phosphore (PhBr^5). — Il s'obtient en ajoutant goutte à goutte 3 équivalents de brome à 1 équivalent de phosphore dissous dans le sulfure de carbone. C'est un liquide incolore, de densité 2,85 ; il bout à 175°, 3.

409. Pentabromure de phosphore (PhBr^5). — Il se prépare en faisant réagir le brome sur le tribromure de phosphore ; c'est un solide cristallin jaune orangé, qui se volatilise sans fondre.

410. Oxybromure (PhBr^5O^2) **et sulfobromure** (PhBr^5S^2). — Sous l'influence de la vapeur d'eau le pentabromure de phosphore donne un *oxybromure*, PhBr^5O^2 , et avec l'acide sulfhydrique un *sulfobromure* PhBr^5S^2 , analogue aux composés correspondants du chlore.

411. Triiodure de phosphore (PhI^5). — On le produit en dissolvant dans le sulfure de carbone 1 équivalent de phosphore et 3 équivalents d'iode.

C'est un solide qui cristallise en lamelles hexagonales rouge-foncé et fond 55°. Il est très-soluble dans le sulfure de carbone, et se décompose au contact de la vapeur d'eau en acide phosphoreux et acide iodhydrique.

412. Biiodure de phosphore (PhI_2). — Ce composé, qui n'a pas d'analogue dans les combinaisons du chlore et du brome, se produit en dissolvant 2 équivalents d'iode et 1 équivalent de phosphore dans le sulfure de carbone. C'est un corps solide, cristallisé en aiguilles rouge orangé, fusible à 110° .

COMBINAISONS DU CHLORE, DU BROME ET DE L'IODE AVEC L'ARSENIC.

REMARQUE. — L'arsenic ne forme qu'un composé avec chacun de ces métalloïdes.

413. Chlorure d'arsenic (AsCl_3). — En faisant arriver un courant de chlore sec sur de l'arsenic chauffé dans une cornue tubulée munie d'un récipient, on recueille un liquide jaune qui est du chlorure d'arsenic renfermant un excès de chlore. On le lui enlève en le redistillant sur de l'arsenic en poudre (Dumas). C'est un liquide incolore, oléagineux; sa densité à 0° est 2,05.

Il ne se solidifie pas à -29° ; il bout à 134° ; sa densité de vapeur est 6,3 (Dumas). Au contact d'un grand excès d'eau, il donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide arsénieux. Avec une très-petite quantité d'eau, il donne un oxychlorure d'arsenic hydraté.

L'oxychlorure anhydre AsO^2Cl résulte de l'action du chlorure d'arsenic sur l'acide arsénieux (M. W. Wallace); il se combine avec l'acide arsénieux et avec divers chlorures. — On ne connaît pas de pentachlorure d'arsenic.

414. Bromure d'arsenic (AsBr_3). — On le prépare en faisant tomber du brome goutte à goutte sur de l'arsenic en poudre.

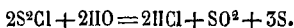
Le bromure cristallise par évaporation en longs prismes incolores. Il fond à 20° et bout à 220° . Il se décompose par l'eau. Il dissout l'acide arsénieux et donne de l'oxybromure d'arsenic AsO^2Br .

415. Iodure d'arsenic (AsI_3). — Ce corps s'obtient facilement en faisant agir l'arsenic en poudre sur une dissolution d'iode dans le sulfure de carbone. L'iodure formé cristallise par évaporation du liquide en lamelles brillantes d'un rouge brique, fusibles et volatiles sans décomposition. Il est soluble dans l'eau bouillante; il se dépose en cristaux par refroidissement.

CHLORURES ET OXYCHLORURES DE SOUFRE

416. Protochlorure de soufre ($\text{S}^2\text{Cl} = 2$ vol. ou $\text{Se}^4\text{Cl}^2 = 4$ vol.). — On obtient ce composé en faisant agir un courant de chlore sec sur un excès de fleur de soufre à froid, ou mieux sur du soufre maintenu en fusion dans une cornue tubulée. On emploie dans ce cas l'appareil de la figure 214. Il faut soumettre ensuite à la distillation le liquide obtenu.

C'est un liquide jaune, très-mobile, fumant à l'air, et d'une odeur pénétrante très-désagréable. Sa densité est égale à 1,687. Il bout à 159° . La densité de sa vapeur est 4,65. Au contact de l'eau, il se décompose peu à peu en acide chlorhydrique, soufre et acide sulfureux :



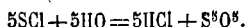
L'arsenic, l'antimoine et l'étain en poudre le décomposent avec un grand dégagement de chaleur : il se produit du sulfure et du chlorure.

Il dissout de grandes quantités de soufre. On l'emploie mêlé dans la proportion de 2 pour 100 avec le sulfure de carbone pour la vulcanisation du caoutchouc.

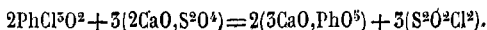
417. Dichlorure de soufre ($\text{S}^2\text{Cl} = 2$ vol. ou $\text{Se}^2\text{Cl}^2 = 4$ vol.). — On le

prépare en faisant passer un courant de chlore dans le protochlorure de soufre. Le chlore est absorbé et il se produit un liquide rouge dont la densité est 1,62. Il bout à 64°. La densité de sa vapeur est 3,548.

Il donne, au contact de l'eau, de l'acide chlorhydrique et de l'acide pentasulfurique :



418. Acide dichlorosulfureux (chlorure de thionyle) $\text{S}^2\text{O}^2\text{Cl}^2$. — Ce corps, qui se produit quand on fait arriver de l'acide hypochloreux dans une dissolution de soufre dans le sous-chlorure de soufre (Wurtz), se prépare ordinairement en faisant agir l'oxychlorure de phosphore sur le sulfite de chaux anhydre :



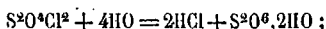
Il est liquide, incolore ; sa densité est 1,67 ; il bout à 82°.

Au contact de l'eau, il donne de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique.

419. Acide dichlorosulfurique ($\text{S}^2\text{O}^4\text{Cl}^2$), découvert par Regnault, s'obtient en faisant agir le chlore sec sur l'acide sulfureux sec, sous l'influence des rayons solaires. Il est liquide, incolore, fumant à l'air ; sa densité est 1,66.

Il bout à 77° ; la densité de sa vapeur est 4,66, correspondant à 4 vol.

Au contact de l'eau, il donne de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique :

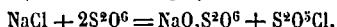


avec les alcalis, il donne un sulfate et un chlorure :



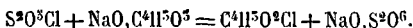
D'autres modes de préparation indiqués par M. Williamson (401) et par M. Odling (405) ont été contestés par M. Michaëlis.

420. Acide monochlorosulfurique anhydre ($\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}$). — Ce corps a été obtenu en faisant agir l'acide sulfurique anhydre sur le protochlorure de soufre (H. Rose), ou sur le chlorure de sodium (M. Rosensthiel), ou sur le bichlorure de carbone (M. Schutzenberger) :

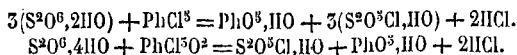


421. Propriétés. — C'est un liquide incolore, oléagineux, dont la densité est 1,899. Il bout à 146°.

En agissant sur l'acétate de soude, il donne du chlorure acétique et du bisulfate de soude :



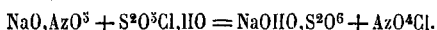
422. Acide monochlorosulfurique hydraté ($\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$), découvert par M. Williamson, s'obtient par la combinaison directe du gaz acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique anhydre. Sa densité est 1,776 (Michaëlis). On l'obtient également par l'action du perchlorure ou de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide sulfurique :



423. Propriétés. — Il est liquide, incolore, et bout à 158°.

Il joue le rôle d'acide, vis-à-vis des bases : chauffé avec du chlorure de sodium, il dégage de l'acide chlorhydrique et forme un composé ($\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^5, \text{Cl}$).

Avec l'azotate de soude il donne du bisulfate de soude et de l'acide chloroazotique :

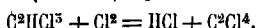


424. Chlorures de sélénium. — On connaît deux chlorures de sélénium (Se^2Cl et SeCl^2), ainsi que deux bromures et deux iodures correspondants.

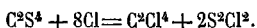
425. Chlorures de tellure. — On connaît deux chlorures de tellure (TeCl et TeCl^2), ainsi que deux bromures et deux iodures correspondants.

CHLORURES DE CARBONE.

426. Bichlorure de carbone ($\text{C}^2\text{Cl}^4 = 4 \text{ vol.}$). Ce corps a été découvert en 1859 par M. Regnault, en faisant passer un courant lent de chlore sec dans du chloroforme C^2HCl^3 (346, 1°) exposé au soleil et légèrement chauffé :



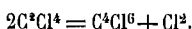
On le prépare facilement en faisant arriver du chlore saturé de vapeur de sulfure de carbone dans un tube de porcelaine maintenu au rouge et contenant des fragments de porcelaine destinés à rendre la température uniforme. Le chlore s'est saturé de sulfure de carbone, en passant dans une cornue qui contient ce sulfure et est en communication avec le tube de porcelaine; il se forme du bichlorure de carbone et du chlorure de soufre :



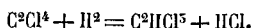
Le mélange jaune obtenu est versé très-lentement dans un excès de lait de chaux; il faut éviter toute élévation de température. Le chlorure de soufre se décompose en donnant du chlorure de calcium, du sulfate de chaux et du soufre. On distille en recueillant ce qui passe au-dessous de 100° . On a ainsi un mélange d'eau et de bichlorure de carbone avec des traces de sulfure de carbone non altéré. On sépare par décantation la plus grande partie de l'eau, et on distille le bichlorure avec de la potasse solide⁴.

427. Propriétés. — Le bichlorure de carbone est un liquide incolore, d'une odeur étherée agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité à 0° est 1,63. Il bout à 79° . La densité de sa vapeur est 5,53.

Chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, il se décompose partiellement en chlore et sesquichlorure de carbone :

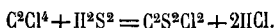


L'hydrogène produit par l'action de l'amalgame de potassium sur l'eau en contact avec le bichlorure de carbone réduit celui-ci en donnant de l'acide chlorhydrique qui s'unit à la potasse, et du chloroforme C^2HCl^3 :



L'acide sulfhydrique, en agissant au rouge faible sur le bichlorure de carbone, donne de l'acide chlorhydrique et du chlorosulfure de carbone :

⁴ Un procédé plus avantageux consiste à faire passer un courant de chlore dans une dissolution d'iode dans le sulfure de carbone. Il se forme du chlorure d'iode qui décompose le sulfure de carbone en chlorure de carbone, chlorure de soufre et iode, de sorte qu'une quantité limitée d'iode peut servir à préparer des quantités illimitées de bichlorure de carbone. On sépare le bichlorure de carbone du chlorure de soufre par distillation fractionnée.



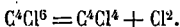
Le brome, mêlé avec du bichlorure de carbone et exposé au soleil, se combine en donnant un chlorobromure $C^2Cl^4Br^2$, solide, cristallisé en prisme droits à base rectangle, volatil à 100° , et décomposable vers 200° en brome et bichlorure de carbone.

428. Sesquichlorure de carbone ($C^4Cl^6 = 4$ vol.). — Ce corps a été découvert en 1821 par Faraday. Il se produit dans la décomposition du bichlorure par la chaleur, ainsi que nous l'avons vu plus haut (427).

On le prépare en faisant passer un courant de chlore dans la liqueur des Hollandais (chlorure d'éthylène) $C^4H^4Cl^2$ (346, 2°) exposée au soleil ou maintenue à la température de l'ébullition. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et, quand la réaction est terminée, on a des cristaux de sesquichlorure qu'on lave à l'eau et qu'on sèche dans le vide.

429. Propriétés. — Le sesquichlorure de carbone est solide, cristallisé en prismes droits à base rhombe, dont la densité est 2,0. Il a une odeur qui rappelle celle du camphre. Ses cristaux fondent à 160° et se volatilisent à 182° . Il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther. La densité de sa vapeur est 8,16.

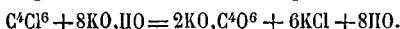
Chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine, il se dédouble en chlore et protochlorure (430) :



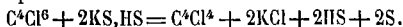
Le soufre, le phosphore, l'iode, lui enlèvent, à une température peu élevée, deux équivalents de chlore, et le ramènent à l'état de protochlorure.

Au contact du zinc et de l'eau acidulée, il subit la même transformation. Les métaux au rouge lui prennent tout le chlore, avec dépôt de charbon.

Chauffé en tube scellé avec une solution de potasse, il se décompose en donnant du chlorure de potassium et de l'oxalate de potasse :



Chauffé avec une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium, il donne du protochlorure de carbone, du chlorure de potassium, avec de l'acide sulfhydrique et du soufre :



430. Protochlorure de carbone ($C^4Cl^4 = 4$ vol.). — Découvert par Faraday, il a été étudié par M. Regnault. Il résulte de l'action d'une solution alcoolique de potasse sur le corps C^4HCl^5 (346. Remarque).

Il se produit par la décomposition du sesquichlorure de carbone dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. Il prend également naissance dans l'action du zinc et de l'eau acidulée sur le sesquichlorure de carbone (429).

On le prépare ordinairement en faisant réagir le sesquichlorure de carbone sur le sulfhydrate de sulfure de potassium dissous dans l'alcool (429). On distille, pour le séparer du soufre et du chlorure de potassium; la liqueur alcoolique recueillie est étendue d'eau; le protochlorure de carbone se sépare.

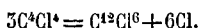
431. Propriétés. — C'est un liquide incolore, très mobile, dont la densité à 10° est 1,612. Il bout vers 120° . La densité de sa vapeur est 5,8.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles. Une température très-élevée le décompose en chlore et sous-chlorure (432).

Il se combine au chlore sous l'influence des rayons solaires pour donner du sesquichlorure (C^4Cl^6). Il se combine avec le brome en donnant du chlorobromure ($C^4Cl^4Br^2$).

La potasse le transforme, à 200° , en oxalate de potasse, chlorure de potassium et hydrogène.

432. Sous-chlorure de carbone (C^4Cl^2 ou $C^{12}Cl^6$). — [Ce corps, découvert en 1821 par Juliñ, résulte de la décomposition du protochlorure de carbone passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge (**431**) :



Il se produit quand on fait agir du perchlorure d'antimoine sur la benzine ou un courant de chlore sur de la benzine tenant de l'iode en dissolution.

433. Propriétés. — C'est un corps solide, cristallisé en aiguilles soyeuses, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, solubles dans la benzine. Il fond à 226° et bout vers 250° . La densité de sa vapeur est 10,0. Il se décompose, au rouge blanc, en carbone et en chlore; il brûle dans la flamme d'une bougie avec une flamme bleu verdâtre.

Le potassium décompose sa vapeur avec production de chlorure de potassium et dépôt de charbon.

434. Bromures de carbone (C^4Br^4 et C^4Br^6). — On connaît deux bromures de carbone.

Le *protobromure* de carbone (C^4Br^4) est solide; il cristallise en paillettes incolores; il est soluble dans l'alcool et l'éther, fusible à 50° , volatil à 100° .

Le *sesquibromure* de carbone (C^4Br^6) se présente sous forme de gros prismes droits à base rhombe qui, chauffés à 200° , se décomposent en brome et protobromure de carbone (M, Reboül).

435. Oxychlorure de carbone ($C^2O^2Cl^2$). — Découvert par J. Davy, il se produit quand on expose aux rayons solaires des volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone; le mélange se décolore et se contracte de moitié. On l'obtient en faisant passer de l'oxyde de carbone saturé de vapeur de bichlorure de carbone dans un tube de verre plein de pierre ponce et chauffé à 400° .

C'est un gaz incolore, d'une odeur suffocante. Sa densité est 3,45.

Au contact de l'eau, il se décompose en donnant de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique ($C^2O^2Cl^2 + H^2O^2 = 2HCl + C^2O^4$). Au contact des alcalis, il donne un carbonate et un chlorure ($4KO,HO + C^2O^2Cl^2 = 2KCl + 2KO, C^2O^4 + 4HO$).

FLUOR (Fl)

Équiv. en poids = 19.

Équiv. en vol. = 2 vol.

436. État naturel. — Le fluor existe combiné avec le calcium dans le *spath fluor* (fluorure de calcium); avec l'aluminium et le sodium, il forme la *cryolite*, fluorure double d'aluminium et de sodium; on le trouve également, bien qu'en petite quantité, dans un grand nombre de phosphates (apatite, etc.) et de silicates naturels (topaze, etc.). Son existence a été signalée dans plusieurs eaux minérales, dans certains végétaux (graminées) et dans les animaux.

437. Analogies. — Le fluor n'a pas encore pu être isolé. Dès qu'on

réussit à le faire sortir d'une combinaison, il attaque les corps avec lesquels il est en contact.

Les recherches de MM. Knox et Louyet, sur la décomposition du fluorure d'argent par le chlore dans des vases en spath fluor, tendent à faire penser que le fluor est gazeux. C'est également la conclusion à laquelle est arrivé M. Fremy. En décomposant partiellement à une température très-élevée le fluorure de calcium par l'oxygène ou par le chlore, il a constaté qu'il se produisait un gaz qui attaque le platine et le verre et décompose l'eau. En décomposant par la pile le fluorure de potassium fondu dans une cornue de platine, M. Fremy a encore obtenu au pôle positif un gaz qui corrode le platine. L'action si énergique du fluor et celle de l'acide fluorhydrique, qui prend naissance dès qu'il y a de l'humidité, rendent ces expériences extrêmement dangereuses.

Bien que le fluor n'ait pu être isolé, on admet, depuis Ampère, que c'est un corps simple analogue au chlore, au brome et à l'iode. Cette conclusion est justifiée par toutes les réactions du fluorure de calcium. Ce corps, traité par l'acide sulfurique, donne du sulfate de chaux et un gaz fumant à l'air comme les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. Ce gaz forme, avec les métaux, des composés isomorphes, des chlorures, bromures et iodures correspondants. Il y a cependant quelque différence, car le fluorure d'argent est soluble, tandis que les chlorure, bromure et iodure correspondants sont insolubles. Au contraire, le fluorure de calcium est insoluble, tandis que le chlorure de calcium est déliquescent,

ACIDE FLUORHYDRIQUE (HF)

Équiv. en poids = 20.

Équiv. en vol. = 4 vol.

438. Préparation. — Scheele remarqua le premier que le fluorure de calcium, chauffé avec de l'acide sulfurique, dégage un gaz fumant à l'air et attaquant énergiquement le verre. Gay-Lussac et Thenard réussirent, en 1808, à le recueillir, en substituant au vase de verre la cornue de plomb que l'on emploie encore aujourd'hui. Cette cornue (fig. 215) est formée de trois pièces: la

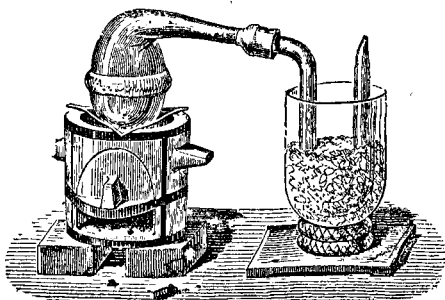
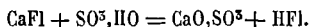


Fig. 215. — Préparation de l'acide fluorhydrique.

base, le dôme muni d'un col, et le récipient, espèce de tube en U qui doit être entouré de glace. On met dans la panse de la cornue du spath fluor

réduit en poudre fine, et on y ajoute trois fois son poids d'acide sulfurique concentré; on mêle bien ces deux substances, puis on adapte les autres pièces de l'appareil, et on lute les jointures. La réaction commence à froid; on l'active à l'aide de quelques charbons; il se forme du sulfate de chaux et de l'acide fluorhydrique :



L'acide se condense à l'état liquide dans le récipient refroidi. On le conserve dans un flacon en argent, en platine ou en gutta-percha.

L'acide ainsi obtenu est hydraté, il est de plus généralement impur, parce que le fluorure de calcium naturel contient des silicates qui, attaqués par l'acide fluorhydrique, donnent de l'acide hydrofluosilicique, qui distille avec l'acide fluorhydrique.

L'acide anhydre et pur s'obtient en décomposant par la chaleur, dans une cornue de platine, comme l'a fait M. Fremy, le fluorhydrate de fluorure de potassium cristallisé et sec¹. L'acide fluorhydrique se condense à l'état liquide dans un récipient de platine entouré d'un mélange réfrigérant.

439. Propriétés. — L'acide fluorhydrique anhydre est gazeux à la température ordinaire; il se liquéfie à -20° (Fremy) dans un vase entouré d'un mélange de glace et de sel marin. On a alors un liquide très-fluide, très-avide d'eau; versé dans l'eau, il produit le bruit d'un fer rouge; il répand à l'air humide des fumées blanches intenses.

L'acide fluorhydrique monohydraté est un liquide incolore dont la densité est 0,987 lorsqu'il est au maximum de concentration. Il n'a pas été solidifié; il entre en ébullition à $+19,4^{\circ}$ (M. Gore), il fume au contact de l'air humide et se combine avec l'eau en produisant un sifflement.

Il existe un acide plus étendu dont la composition est représentée par la formule $\text{HFl} + 4\text{HO}$. La densité de cet hydrate est 1,15; il distille sans décomposition à 120° . On obtient cet acide quand on concentre par la chaleur l'acide fluorhydrique très-étendu.

440. Propriétés chimiques. — C'est l'acide le plus corrosif que l'on connaisse. Le potassium décompose l'acide concentré avec explosion, en dégageant de la chaleur et de la lumière. Tous les autres métaux, à l'exception du mercure, de l'or, de l'argent et du platine, le décomposent également en s'emparant de son fluor, et dégageant l'hydrogène. Le plomb l'attaque très-lentement: aussi ne peut-on conserver longtemps cet acide dans des vases de plomb. Les métalloïdes, à l'exception du bore

¹ Pour obtenir ce fluorhydrique de fluorure de potassium, on prend un certain poids d'acide fluorhydrique du commerce qui contient, entre autres impuretés, de l'acide hydrofluosilicique (439). On le partage en deux parties égales. Une de ces parties est saturée exactement par du carbonate de potasse, ce qui donne du fluorure neutre de potassium et de l'hydrofluosilicate de potasse. On ajoute alors la deuxième partie de l'acide fluorhydrique impur. On sépare par filtration le fluorhydrate de fluorure de potassium, de l'hydrofluosilicate de potasse insoluble, et on le fait cristalliser.

et du silicium amorphe, n'ont pas d'action sur l'acide fluorhydrique

C'est un corps très-dangereux à manier quand il est concentré ; une goutte répandue sur la main y produit une ampoule extrêmement douloureuse, et une inflammation qui s'étend jusqu'au bras. Les brûlures faites par l'acide fluorhydrique ne guérissent que lentement.

La propriété la plus remarquable de l'acide fluorhydrique hydraté consiste dans son action sur la silice, avec laquelle il forme de l'eau et du fluorure de silicium. L'acide anhydre n'attaque pas le verre :



441. Applications. — L'action de l'acide fluorhydrique sur la silice est utilisée dans les laboratoires et dans les arts. Dans les laboratoires, on s'en sert pour l'analyse des silicates inattaquables par les autres acides. Dans les arts, elle est mise à profit pour la gravure sur verre.

Nous décrirons rapidement ce procédé de gravure : on coule d'abord sur le verre une mince couche de vernis (formé en fondant 4 parties de cire jaune avec 1 partie d'essence de térébenthine). Dès que le vernis est refroidi, on trace avec une pointe les traits que l'on veut reproduire, en ayant soin d'y mettre à nu la surface du verre. On a d'ailleurs versé, dans un vase plat en plomb ou en grès (*fig.* 216), du fluorure de calcium

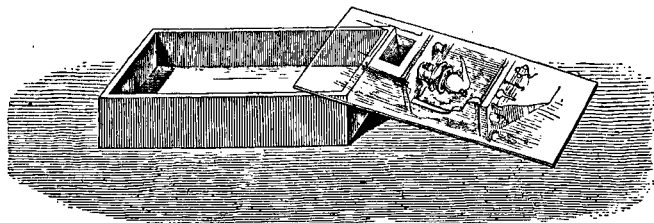


Fig. 216. — Gravure sur verre par l'acide fluorhydrique.

pulvérisé et de l'acide sulfurique concentré ; on place sur ce vase la lame de verre, et on chauffe doucement. La vapeur réagit, et l'opération est terminée en quelques minutes. On enlève alors la lame, et on la chauffe légèrement pour fondre le vernis, qu'on retire en frottant avec un linge. Les traits apparaissent opaques sur la lame transparente.

Au lieu de soumettre le verre à l'action des vapeurs, on peut le recouvrir d'acide fluorhydrique étendu d'eau. L'attaque se produit encore, mais les traits, au lieu d'être opaques, sont transparents et, par suite, moins visibles. Ils sont d'ailleurs moins fins, parce que l'acide liquide creuse le verre sous les bords du vernis.

C'est à l'aide de l'acide fluorhydrique qu'on grave les divisions sur les tiges des thermomètres et sur les burettes et pipettes graduées.

CHAPITRE VIII

CYANOGENÈNE ET SES COMPOSÉS

CYANOGENÈNE ($C^2Az = Cy$)

Équiv. en poids = 2.

Équiv. en vol. = 2.

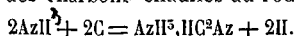
442. Historique. — Le cyanogène ($\kappa\acute{\alpha}\nu\alpha\varsigma$, bleu ; $\gamma\epsilon\upsilon\nu\acute{\alpha}\omega$, j'engendre) est ainsi nommé parce qu'il fait partie essentielle du bleu de Prusse. Il a été isolé pour la première fois, en 1814, par Gay-Lussac, qui en montra les analogies avec le chlore, le brome et l'iode. Comme ces corps simples, le cyanogène forme un hydracide avec l'hydrogène ; il forme avec les métaux des cyanures isomorphes des chlorures, bromures et iodures. Cette découverte de Gay-Lussac, une des plus remarquables de ce siècle, a eu une très-grande influence sur le progrès de la chimie en prouvant qu'un corps composé peut jouer le rôle d'un corps simple.

443. Production. — Le cyanogène n'existe pas à l'état de liberté : il se forme chaque fois que le carbone et l'azote se trouvent à une température élevée, en présence d'un alcali ou d'un carbonate alcalin¹.

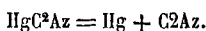
Grâce à cette propriété, on obtient du cyanure de potassium, KC^2Az , en faisant passer un courant d'azote ou d'air sur des charbons imprégnés de potasse, ou en calcinant des matières azotées (sang, muscles, cuir) avec du carbonate de potasse.

Il se forme du cyanure de baryum quand un courant d'azote ou d'air passe sur un mélange de baryte et de charbon.

Il se produit du cyanhydrate d'ammoniaque, lorsqu'on fait passer du gaz ammoniaque sur des charbons chauffés au rouge :



444. Préparation. — Pour préparer le cyanogène on chauffe dans une cornue de verre (*fig. 217*) du cyanure de mercure *bien sec* $HgCy$: ce corps se décompose en mercure qui se dépose dans le col de la cornue, et en cyanogène gazeux qu'on recueille sur la cuve à mercure :



Le cyanogène se forme avec absorption de chaleur	— 38,500	calories.
L'acide cyanhydrique	— 14,400	—
Le cyanure de mercure	— 10,200	—
Le cyanure de potassium se forme avec dégag. de chal.	+ 45,700	—
Le cyanhydrate d'ammoniaque	+ 52,700	—
Le cyanoferrure de potassium	+ 117,500	—
		(M. Berthelot).

Il reste dans la cornue une matière solide et brune qui a la même composition que le cyanogène et qu'on appelle le *paracyanogène*. La quantité de paracyanogène produite est très-faible quand on chauffe rapidement la cornue au rouge, elle est au contraire très-grande quand on décompose le cyanure de mercure à une température peu élevée.

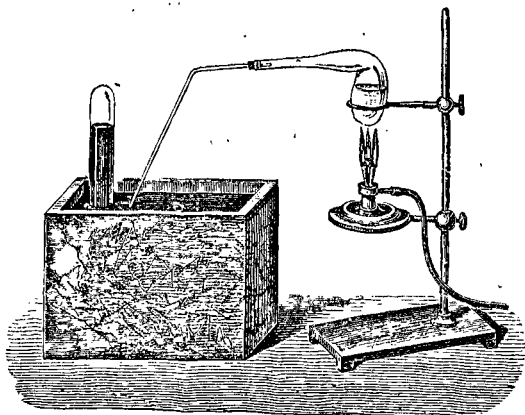


Fig. 217. — Préparation du cyanogène.

445. Propriétés physiques. — Le cyanogène est un gaz incolore, d'une odeur vive et pénétrante.

Sa densité est 1,806; 1 litre de ce gaz pèse : $1^{\text{er}},293 \times 1,806 = 2^{\text{er}},335$.

Il se liquéfie sous la pression ordinaire à $-20^{\circ},7$, ou sous une pression de 2,7 atmosphères, à 0° , et de 4,4 atmosphères à $+15^{\circ}$. Pour faire l'expérience, on place du cyanure de mercure dans l'une des branches d'un tube épais recourbé (fig. 218), et après avoir fermé le tube on chauffe le cyanure en refroidissant l'autre extrémité.

Le cyanogène liquéfié a pour densité 0,86; il produit, en s'évaporant à l'air libre, un froid susceptible de déterminer la solidification de la partie non vaporisée. Le cyanogène solidifié fond à -34° .

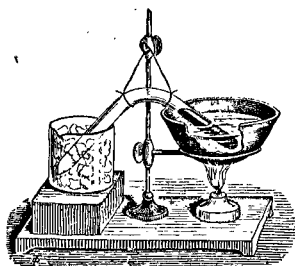


Fig. 218. — Liquéfaction du gaz cyanogène.

Le cyanogène maintenu longtemps en vase clos à une température de 350° (température du mercure en ébullition) ou de 440° (soufre bouillant) se transforme lentement en paracyanogène. Cette transformation est analogue à celle du phosphore ordinaire en phosphore rouge; et la transformation inverse du paracyanogène solide en cyanogène gazeux est semblable à celle du phosphore rouge en phosphore ordinaire.

L'eau dissout 4 fois son volume de cyanogène à la température ordinaire; l'alcool en dissout 25 fois son volume; il est également soluble dans l'éther et dans l'essence de térébenthine.

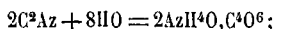
446. Propriétés chimiques. — Le cyanogène est décomposé, par une série d'étincelles, en carbone et azote. — C'est un gaz combustible; il brûle avec une flamme pourpre violacée caractéristique, en se transformant en azote et acide carbonique :



Il forme avec l'oxygène un mélange détonant. Le cyanogène se combine très lentement avec l'hydrogène vers 500°¹; il ne se combine directement avec aucun autre métalloïde, quoiqu'il puisse former avec la plupart d'entre eux des combinaisons définies.

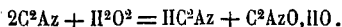
Parmi les métaux, le potassium et le sodium se combinent énergiquement avec lui; si l'on chauffe du potassium dans une cloche courbe pleine de cyanogène, la combustion se fait avec chaleur et lumière. Le zinc, le fer et le cadmium se combinent avec le cyanogène vers 300° (M. Berthelot). Tous les autres métaux peuvent former indirectement des cyanures isomorphes des chlorures, bromures et iodures correspondants.

La dissolution du cyanogène dans l'eau s'altère rapidement et se colore en brun; elle contient alors de l'oxalate d'ammoniaque résultant de la fixation de 8 équiv. d'eau sur 2 équiv. de cyanogène, comme l'indique la formule :



réciroquement, l'oxalate d'ammoniaque chauffé avec l'acide phosphorique anhydre donne du cyanogène.

Une autre portion du cyanogène donne, avec 2 équivalents d'eau, de l'acide cyanhydrique et de l'acide cyanique :



Une réaction analogue à cette dernière se produit quand le cyanogène est en contact avec une dissolution de potasse; il se forme du cyanure de potassium et du cyanate de potasse :



Cette réaction rappelle celle du chlore sur la dissolution étendue de potasse. — Il se combine directement avec l'acide sulfhydrique pour former deux composés cristallisés : C^2Az, H^2S et $C^2Az, 2H^2S$.

447. Composition. — On introduit dans l'eudiomètre à mercure (fig. 219) 2 vol. de cyanogène et 5 vol. d'oxygène. L'étincelle, passant dans ce mélange, produirait une combustion incomplète avec formation d'acide azotique; pour avoir une combustion complète, il faut déterminer une plus grande élévation de température en ajoutant un mélange détonant

¹ La combinaison $C^2Az + H^2 = CAz$ dégage 24,200 calories.

d'oxygène et d'hydrogène, obtenus par la décomposition de l'eau par la pile à l'aide du petit appareil représenté par la figure 220.

Après le passage de l'étincelle, il reste encore 7 vol.; il n'y a donc pas

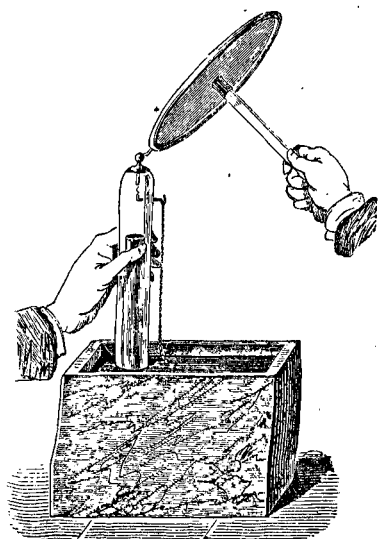


Fig. 219. — Analyse du cyanogène.

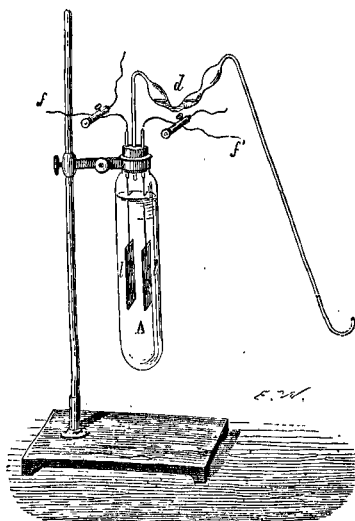


Fig. 220. — Production des gaz de la pile.

eu de changement. Une dissolution de potasse introduite dans l'eudiomètre absorbe 4 vol. d'acide carbonique. Le phosphore absorbe 1 vol. d'oxygène, et il reste 2 vol. d'azote. Comme, d'ailleurs, 4 vol. d'acide carbonique contiennent 2 vol. de vapeur de carbone, d'après l'hypothèse faite (145) sur la valeur de la densité de vapeur du carbone, on en doit conclure que 2 vol. de cyanogène sont formés de 2 vol. de vapeur de carbone et de 2 vol. d'azote condensés en 2 vol.

La considération des densités justifie les conclusions précédentes :

En effet, si à la densité admise pour la vapeur du carbone.	0,8284
On ajoute la densité de vapeur de l'azote.	0,9720
	1,8004
On obtient la densité du cyanogène.	

On voit que le cyanogène n'obéit pas à la loi de Gay-Lussac (15), si l'on admet la densité de vapeur de carbone 0,8284, que l'on a dû adopter (145) pour faire rentrer dans cette loi l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

448. Applications. — Le cyanogène libre n'a pas d'applications; combiné avec l'or, l'argent ou le potassium, il forme des cyanures utilisés

dans la dorure, l'argenture et la photographie. Nous verrons plus tard qu'il fait partie du bleu de Prusse et d'autres cyanures doubles.

449. Paracyanogène. — C'est un corps isomère du cyanogène; il se présente sous forme d'une poussière brune, soluble dans l'acide sulfurique concentré, et que l'eau précipite de cette dissolution. Il se produit toujours dans la décomposition du cyanure de mercure par la chaleur. La production de paracyanogène est d'autant plus considérable que la température à laquelle se fait la décomposition du cyanure est plus basse; elle est d'environ 12 p. 100 à 440°; elle est encore plus grande et peut s'élever à 40 p. 100, quand on opère en vase clos, de manière que le cyanogène mis en liberté exerce une forte pression. Le cyanure d'argent donne des résultats analogues.

Pour préparer du paracyanogène pur, on chauffe pendant 24 heures, à 440°, le cyanure de mercure dans un tube de verre scellé. Pour débarrasser le paracyanogène du mercure qui s'y trouve mélangé, on fait passer dans le tube porté de nouveau à 440°, après avoir été ouvert à ses deux extrémités, un courant de cyanogène gazeux qui entraîne ce métal.

Soumis à l'action de la chaleur en vase clos, le paracyanogène se transforme en cyanogène, mais la transformation est seulement partielle; elle est limitée, pour une température déterminée, par la transformation inverse du cyanogène en paracyanogène (39). Ainsi le paracyanogène maintenu à 575° cesse de se transformer en cyanogène, quand la tension du cyanogène produit correspond à 129 millimètres. Réciproquement le cyanogène gazeux porté à 575° avec une pression supérieure à 129 millimètres se transforme en paracyanogène jusqu'à ce que la tension du gaz ait repris cette valeur. La tension du cyanogène, étant constante pour une même température, peut servir à mesurer la tension de transformation. (L. Troost et Hautefeuille.)

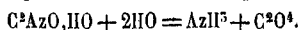
La *transformation isomérique* du paracyanogène en cyanogène est donc un phénomène tout à fait comparable à la transformation allotropique du phosphore rouge en phosphore ordinaire. Nous verrons, à propos de l'acide cyanurique, un nouvel exemple de transformation isomérique, obéissant aux mêmes lois.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CYANOGENÈ

450. Acide cyanique (C^2AzO,HO). — Étudié par Wöhler, il prend naissance dans l'action du cyanogène sur une dissolution de potasse (446) :

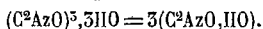


On ne peut le retirer du cyanate de potasse par l'action d'un acide, parce que l'acide cyanique au contact de l'eau se dissout d'abord, puis se décompose en donnant de l'ammoniacque et de l'acide carbonique :



Pour avoir l'acide cyanique libre, on chauffe de l'acide cyanurique solide qui,

se transformant progressivement quand la température s'élève, donne des vapeurs d'acide cyanique. Les vapeurs sont reçues dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant où elles se liquéfient :



L'acide cyanique n'est connu qu'à l'état hydraté. C'est un liquide incolore, qui n'est stable qu'aux températures inférieures à 0°; sa densité à — 20° est 1,156. Sa densité de vapeur est 1,50; elle correspond à 4 volumes. Le coefficient de dilatation de l'acide cyanique liquide croît très-rapidement quand la température s'élève, comme pour les liquides très-volatils; il est 0,00033 de — 20° à — 14°; 0,00070 de — 20° à 0°; 0,00084 de — 5° à 0° (L. Troost et P. Hautefeuille). A la température ordinaire, il fait entendre une série d'explosions, en se changeant, avec dégagement de chaleur, de lumière, et diminution de volume, en un produit solide blanc, appelé acide cyanurique insoluble, ou cyamélide. — 1 vol. d'acide cyanique dégage 410 calories (soit 1763 calories par équivalent), en se transformant en cyamélide. Cette transformation de l'acide cyanique liquide en cyamélide est analogue à la transformation allotropique du phosphore ordinaire liquide en phosphore rouge (39).

L'acide cyanique liquide produit sur la peau une inflammation douloureuse.

451. Acide cyanurique $(C^2AzO)^5, 3HO$. — Étudié par Wöhler et Liebig, cet acide s'obtient dans la décomposition de l'urée, isomère du cyanate d'ammoniaque, par la chaleur :



L'ammoniaque se dégage, l'acide cyanurique solide reste dans la cornue.

On cesse de chauffer dès qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque.

C'est un acide tribasique; il se dissout dans l'eau et cristallise, avec 4 équivalents d'eau de cristallisation, en prismes obliques à base rectangle. Il perd cette eau dans l'air sec; mais il garde ses 3 équivalents d'eau basique. Il se dissout à chaud dans les acides chlorhydrique et azotique, et s'en sépare, par refroidissement, en octaèdres droits à base carrée.

Cet acide, débarrassé de son eau de cristallisation, a pour densité, à 0°, 1,768; il présente, lorsqu'il est soumis à l'action de la chaleur, une tension de transformation croissant avec la température, et donne alors de l'acide cyanique qui se condense au-dessous de 0°.

452. Cyamélide ou acide cyanurique insoluble. — Le cyamélide résulte de la transformation isomérique que subit spontanément l'acide cyanique à la température ordinaire, avec dégagement de chaleur et de lumière. Il s'en produit également quand on broie dans un mortier un mélange intime d'acide oxalique cristallisé et de cyanate de potasse récemment préparé.]

La densité de la cyamélide à 0° est 1,974. Elle est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré.

La cyamélide, chauffée en vase clos, se transforme en acide cyanique, mais la transformation est seulement partielle, et limitée, pour une température déterminée, par la transformation inverse de l'acide cyanique en cyamélide; elle s'arrête dès que la tension de l'acide cyanique produit a acquis une valeur qui reste constante pour une même température (39). Cette tension peut servir de mesure à la tension de transformation de la cyamélide en acide cyanique. (MM. L. Troost et P. Hautefeuille.)

Ces tensions de transformation sont les mêmes que celles que l'on obtient en

chauffant en vase clos l'acide cyanurique soluble. L'analogie de la transformation isomérique avec la vaporisation des liquides en vases clos, et avec la dissociation, paraît être un fait général.

Acide sulfocyanique. — A l'acide cyanique CyO,HO correspond l'acide sulfocyanique CyS,HS .

ACIDE CYANHYDRIQUE ($HCy = HC^2Ax$)

Équiv. en poids = 27. Équiv. en vol. = 4 vol.

453. Historique. — L'acide cyanhydrique a été retiré du bleu de Prusse par Scheele, en 1782. De là le nom d'acide prussique, qu'on lui a longtemps donné. Sa composition exacte a été établie par Gay-Lussac en 1815; on le connaît, depuis, sous le nom d'acide cyanhydrique.

454. État naturel. Préparation. — L'acide cyanhydrique existe tout formé dans un grand nombre de plantes : soit dans les feuilles, comme dans celles du laurier-cerise et du pêcher, soit dans les amandes, comme dans celle du cerisier, du pêcher, de l'abricotier. C'est à la présence de cet acide que le kirsch et l'eau de noyaux doivent leur arôme particulier.

Pour le préparer à l'état de pureté, on emploie le procédé suivant, dû à Gay-Lussac : dans un petit ballon de verre (*fig. 221*), on chauffe douce-

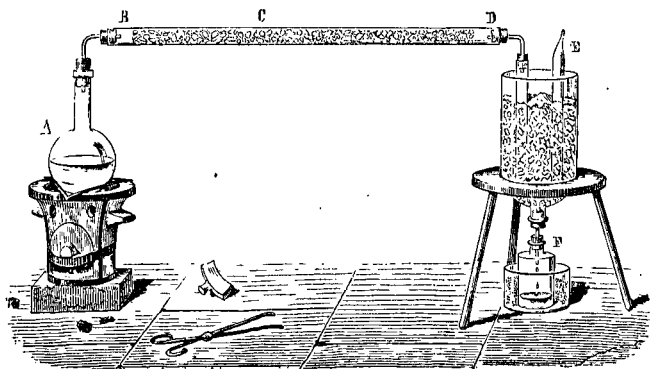
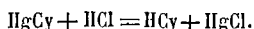


Fig. 221. — Préparation de l'acide cyanhydrique anhydre.

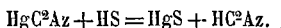
ment 50 grammes de cyanure de mercure sec avec 20 grammes d'acide chlorhydrique du commerce. Il se produit de l'acide cyanhydrique et du chlorure de mercure :



L'acide cyanhydrique en vapeur passe dans un tube, B, C, D, qui contient en B, C, des fragments de marbre, et en C, D, du chlorure de calcium fondu, destinés à retenir l'acide chlorhydrique et la vapeur d'eau entraînés. En passant sur le marbre, l'acide chlorhydrique donne du

chlorure de calcium, de la vapeur d'eau qui est retenue par le chlorure en CD, et de l'acide carbonique qui se dégage. L'acide cyanhydrique va se liquéfier dans un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant.

On peut encore l'obtenir pur en faisant passer un courant lent d'acide sulfhydrique sec sur du cyanure de mercure contenu dans un long tube ; il se produit du sulfure noir de mercure et de l'acide cyanhydrique :



On arrête l'expérience avant que tout le cyanure, qui est blanc, soit transformé en sulfure noir.

On peut obtenir l'acide cyanhydrique étendu d'eau en chauffant dans un ballon (*fig. 222*) 100 grammes de *cyanure jaune* pulvérisé, avec un

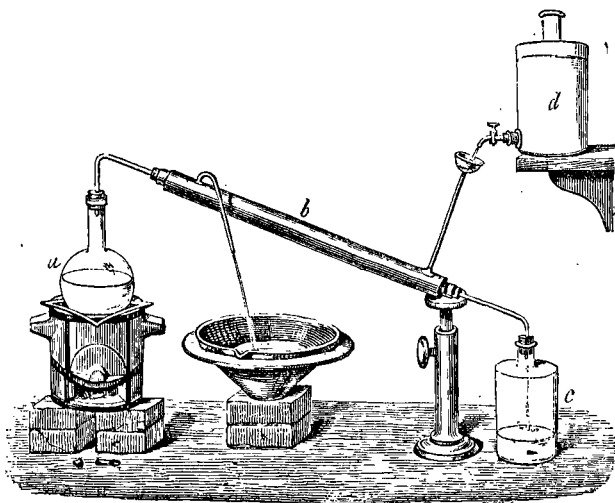


Fig. 222. — Préparation de l'acide cyanhydrique étendu.

mélange de 50 grammes d'acide sulfurique et 70 grammes d'eau¹. Les vapeurs sont refroidies dans un long tube entouré d'eau froide ; elles se condensent dans un flacon.

Cette réaction peut aussi donner de l'acide cyanhydrique anhydre quand on chauffe ce mélange dans une cornue tubulée qui communique avec une fiole et un tube en U, maintenu à 30° et contenant du chlorure de calcium fondu. L'acide ainsi déshydraté va se condenser dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant.

455. Propriétés physiques. — L'acide cyanhydrique est un liquide

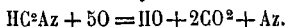
¹ La formule de cette réaction est la suivante :



incolore. Il a une odeur caractéristique, qu'il communique aux amandes amères. Sa densité est 0,65 à + 20°. Il se solidifie à - 15°, et bout à 26° ; la densité de sa vapeur est 0,9467 : il est très-soluble dans l'eau.

456. Propriétés chimiques. — L'acide cyanhydrique anhydre est stable quand il est pur : mais, dès qu'il est impur, il se décompose spontanément au bout de quelques heures en donnant une matière brune.

L'acide cyanhydrique brûle au contact de l'air avec une flamme violacée, en donnant de l'acide carbonique, de l'eau et de l'azote :



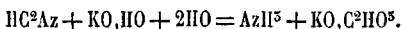
Parmi les autres métalloïdes, on n'a étudié que l'action du chlore, du brome et de l'iode. Le chlore en agissant sur l'acide cyanhydrique liquide, sous l'influence des rayons solaires, donne de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cyanogène solide.

Les métaux alcalins, chauffés avec l'acide cyanhydrique, donnent un cyanure et mettent l'hydrogène en liberté.

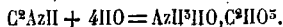
En présence des bases, cet acide se conduit comme l'acide chlorhydrique ; il se forme un cyanure et de l'eau :



Au contact d'un excès de base, il donne de l'ammoniaque et de l'acide formique qui reste uni à la base :



Au contact des acides énergiques, il prend 4 équivalents d'eau, et donne de l'ammoniaque et de l'acide formique :



L'acide cyanhydrique se combine à basse température avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique gazeux. (M. Gal et M. Gautier.)

Les cyanures sont isomorphes des chlorures correspondants ; l'acide cyanhydrique donne, avec les sels d'argent, un précipité blanc de cyanure d'argent, soluble, comme le chlorure d'argent, dans l'ammoniaque. On utilise cette réaction des sels d'argent sur l'acide cyanhydrique pour doser cet acide dans les dissolutions étendues.

C'est d'ailleurs un acide faible, incapable de décomposer les carbonates.

COMPOSITION. — Sa composition se termine par une analyse organique. On trouve qu'il est formé de volumes égaux de cyanogène et d'hydrogène unis sans condensation.

En effet, si, à la demi-densité du cyanogène.	0,903
On ajoute la demi-densité de l'hydrogène.	0,053
	0,958
On a la densité de l'acide cyanhydrique.	0,958

457. Propriétés toxiques. — L'acide cyanhydrique est le plus violent de tous les poisons connus. De très-petites quantités de sa vapeur, répandues dans l'air, suffisent pour occasionner des maux de tête, des

étourdissements, une défaillance générale avec constriction à la gorge. — Une seule goutte de cet acide anhydre, mise sur la langue d'un chien vigoureux, suffit pour le faire tomber mort après deux ou trois aspirations précipitées. Étendu d'eau, il occasionne des accès de tétanos suivis de prostration. Les mouvements du cœur, d'abord très-violents, se ralentissent jusqu'à ce que la mort survienne.

Les propriétés vénéneuses des fleurs du pêcher paraissent avoir été connues des prêtres égyptiens : en distillant ces feuilles avec de l'eau, ils préparaient un breuvage pour empoisonner les initiés sacrilèges.

Pour combattre les effets de l'acide prussique, on fait respirer du gaz ammoniac ou du chlore à très-petite dose. Ces procédés ne sont pas sans danger, le cyanhydrate d'ammoniaque et le chlorure de cyanogène étant eux-mêmes des poisons. L'empoisonnement par l'acide prussique se trahit par l'odeur d'amandes amères que répandent les organes. On peut essayer de le reconnaître à l'aide des caractères suivants ¹.

458. Réactifs de l'acide cyanhydrique. — L'acide cyanhydrique, mis en contact avec une dissolution d'un sel d'argent, donne du cyanure d'argent insoluble dans l'acide azotique, mais soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude ainsi que dans le cyanure de potassium.

On reconnaît plus facilement de petites quantités d'acide cyanhydrique en versant dans la liqueur un excès de potasse, puis un mélange de sulfate de protoxyde et de sulfate de sesquioxyde de fer : il se produit, sous l'influence de la chaleur, un précipité de bleu de Prusse mêlé d'hydrate d'oxyde de fer. Si on dissout alors l'hydrate d'oxyde de fer en excès par de l'acide chlorhydrique, on a un beau précipité bleu.

La réaction la plus sensible est la suivante : la solution d'acide cyanhydrique chauffée avec un peu de sulfhydrate d'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur soit incolore donne un composé, le sulfocyanure d'ammonium qui, dès qu'on y ajoute une goutte d'un sel de sesquioxyde de fer, donne une coloration rouge de sang.

459. Application. — L'acide cyanhydrique, étendu de beaucoup d'eau, est employé en médecine dans les maladies de poitrine et dans les affections nerveuses.

CHLORURES DE CYANOGENE

Il existe deux chlorures de cyanogène : l'un gazeux, l'autre solide.

460. Chlorure de cyanogène gazeux (C^2AzCl). — Ce corps se forme, comme l'a reconnu Berthollet, dans l'action du chlore sur l'acide cyanhydrique étendu et refroidi. Gay-Lussac a constaté qu'il est formé de volumes égaux de chlore et de cyanogène unis sans condensation.

Sérullas l'a obtenu par l'action du chlore sur le cyanure de mercure

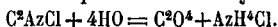
¹ Après s'être assuré que l'estomac ne contenait pas de cyanure jaune, corps non vénéneux qui, au contact des sels de sesquioxyde de fer, donne du bleu de Prusse.

humide à la lumière diffuse; c'est la réaction que M. Cloëz utilise pour e préparer. Il se procure d'abord de l'hydrate de chlore en faisant arriver ce gaz dans de l'eau refroidie; il ajoute ensuite du cyanure de mercure pulvérisé, et expose le mélange pendant un jour ou deux à la lumière diffuse dans un endroit frais. Le flacon se décolore et l'eau tient en dissolution le chlorure de cyanogène formé. Il suffit de chauffer pour vaporiser le chlorure de cyanogène; on le sépare du chlore libre en le faisant passer dans un tube plein de cuivre, on le dessèche par le chlorure de calcium. Le gaz chlorure de cyanogène se condense à l'état solide dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant. En remplaçant ensuite le mélange réfrigérant par de l'eau, on le fait passer à l'état liquide.

A la température ordinaire, c'est un gaz incolore d'une odeur très-irritante, qui provoque les larmes.

Sa densité à l'état de gaz est 2,124. Il se liquéfie à $+ 12^{\circ}$ et se solidifie à $- 7^{\circ}$ (Regnault). Ce corps est, d'après M. Cloëz, identique avec le chlorure liquide auquel M. Wurtz avait d'abord donné pour formule Cy^2Cl^2 .

Le chlorure de cyanogène se décompose lentement au contact de l'eau en donnant de l'acide carbonique et du chlorhydrate d'ammoniaque:

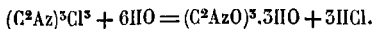


Il se combine avec les chlorures de bore et de titane.

Le chlorure de cyanogène liquéfié se transforme spontanément en chlorure solide, quand il est mêlé avec un peu de chlore.

461. Chlorure de cyanogène solide (Cy^5Cl^5). — On l'obtient en exposant l'acide cyanhydrique liquide à l'action du chlore sous l'influence des rayons solaires. C'est un corps solide cristallisé en aiguilles jaunes brillantes; il fond à 142° et bout à 188° . Il est vénéneux.

L'eau bouillante le décompose en acide chlorhydrique et acide cyanurique:



BROMURE DE CYANOGENÈ. — On obtient un *bromure de cyanogène* C^2AzBr solide et cristallisé en faisant réagir le brome sur l'acide cyanhydrique ou sur le cyanure de mercure. Le bromure de cyanogène fond à $+ 4^{\circ}$ et bout à $+ 15^{\circ}$; il cristallise en cubes.

IODURE DE CYANOGENÈ. — L'*iodure de cyanogène* C^2AzI s'obtient en mêlant 1^p de cyanure de mercure avec 2^p d'iode; on chauffe le mélange.

L'iodure de cyanogène se condense en cristaux dans un ballon refroidi. Il se présente en belles aiguilles blanches.

On les obtient facilement en mettant le mélange de cyanure de mercure et d'iode au fond d'un grand flacon qu'on bouche et qu'on abandonne à la température ordinaire. Peu à peu l'iodure de cyanogène formé vient cristalliser à la partie supérieure du flacon ¹.

¹ Le chlorure de cyanogène gazeux est formé, à partir des éléments, avec absorption de chaleur égale à $- 21,500$ calories. L'iodure de cyanogène solide est formé avec absorption de chaleur égale à $- 25,100$ calories (M. Berthelot).

CHAPITRE IX.

BORE, SILICIUM ET LEURS COMPOSÉS

BORE (Bo).

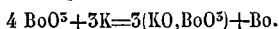
Équiv. en poids = 11.

Équiv. en vol. = 1 vol. ?

462. Historique. — Le bore a été découvert en 1808 par Gay-Lussac et Thénard en France ; peu de temps après, Davy l'obtenait en Angleterre. L'analogie de ce corps avec le carbone et le silicium, pressentie par M. Dumas en 1840, a été établie par MM. H. Sainte-Claire Deville et Wöhler.

463. Préparation. — Le bore s'obtient en réduisant l'acide borique par un métal. Il est à l'état amorphe quand le métal réducteur ne peut dissoudre le bore qui prend naissance. Il cristallise, au contraire, quand il se trouve en présence d'un excès de métal qui, après sa mise en liberté, le dissout et ne l'abandonne que peu à peu, au fur et à mesure que la quantité de bore augmente, tandis que celle du métal libre diminue.

1° BORE AMORPHE. — Gay-Lussac et Thénard l'obtenaient en chauffant au rouge un creuset de platine rempli de fragments d'acide borique fondu, et de morceaux de potassium, superposés par couches alternatives. Il se produisait du bore amorphe et du borate de potasse :



En traitant le produit par l'eau bouillante, on dissout le borate soluble, et on obtient le bore, qu'on lave sur un filtre, avec de l'eau alcoolisée pour enlever les dernières traces de borate de potasse.

MM. H. Sainte-Claire Deville et Wöhler ont montré qu'on l'obtient facilement en projetant dans un creuset de fonte, préalablement chauffé au rouge, un mélange de 100 grammes d'acide borique fondu et de 60 grammes de sodium ; on recouvre le tout de 50 grammes de chlorure de sodium, qui protège contre l'action de l'air et donne ensuite de la fusibilité à la matière. On coule la masse fondue dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ; le borate de soude et le chlorure de sodium se dissolvent ; on recueille sur un filtre le bore amorphe, on le lave d'abord avec de l'eau acidulée, puis avec de l'eau pure, jusqu'à ce que la poudre commence à passer à travers le filtre. On sèche le bore amorphe sur des briques à la température ordinaire ; si on le chauffait, il prendrait feu comme de l'amadou.

2° BORE CRISTALLISÉ. — On obtient le bore cristallisé en maintenant pendant 4 ou 5 heures, à la température de 1500° environ, 10 parties d'acide borique fondu, avec 8 parties d'aluminium. Le tout est placé dans un creuset en charbon

des cornues, protégé par un second creuset en argile très-réfractaire, rendue encore plus infusible par son mélange avec de la plombagine.

L'acide borique est en partie réduit; il se forme de l'alumine qui se dissout dans l'excès d'acide borique, et du bore qui se dissout dans l'aluminium. La proportion de bore augmentant, tandis que celle d'aluminium diminue, il arrive un moment où tout le bore ne peut plus rester en dissolution : il cristallise alors à la surface du métal.

Quand le creuset est refroidi, on le brise; la couche supérieure, vitreuse, est du borate d'alumine; au-dessous se trouve une masse cavernueuse formée d'aluminium, d'un alliage d'aluminium et de bore, et enfin de cristaux de bore implantés dans toute la masse. On traite successivement par des solutions de soude caustique, d'acide chlorhydrique, d'acide azotique et d'acide fluorhydrique, qui prennent l'aluminium, l'acide borique et l'alumine, ainsi que le fer et le silicium, provenant des parois du creuset ou des impuretés des matières employées. Le bore cristallisé n'est attaqué par aucun de ces réactifs.

Les cristaux ainsi purifiés sont très-billants; ils ont souvent 4 à 5 millimètres de diamètre.

464. Propriétés physiques. — Le bore amorphe est une poudre verdâtre, infusible à toutes les températures de nos fourneaux.

A l'état cristallin, il est transparent, quelquefois incolore, mais le plus ordinairement coloré en jaune clair ou en rouge grenat. Sa densité est 2,69; sa réfrangibilité est comparable à celle du diamant. Il raye le corindon et peut servir à polir le diamant, bien que ce corps s'use moins vite que le bore.

Ses cristaux appartiennent au système cubique; ils présentent les mêmes modifications que le diamant. Le bore cristallisé contient souvent de petites quantités de carbone pouvant s'élever à 4 pour 100, et l'on remarque que sa transparence est d'autant plus grande qu'il y a plus de carbone : d'où l'on doit conclure, avec MM. H. Sainte-Claire Deville et Wöhler, que le carbone qui se trouve dans le bore cristallisé y est lui-même à l'état de diamant.

Il est infusible à toutes les températures de nos fourneaux.

Soumis à l'action calorifique d'une pile d'un grand nombre d'éléments, il gonfle comme le diamant avant de brûler.

Comme le carbone, le bore n'est soluble que dans un métal en fusion. L'aluminium est le dissolvant du bore.

465. Propriétés chimiques. — A l'état amorphe, il brûle rapidement dans l'air ou dans l'oxygène, et se transforme en acide borique BoO_3 , à une température peu élevée, en dégageant 158,600 calories par équivalent (L. Troost et P. Hautefeuille), s'il n'a pas été préalablement chauffé dans le vide ou dans un courant de gaz hydrogène. Dans ce dernier cas, il est moins facilement combustible et dégage moins de chaleur.

Au rouge, le bore décompose l'eau avec dégagement de gaz hydrogène. Avec le soufre et l'acide sulhydrique, il se conduit comme avec l'oxygène et l'eau.

Avec le chlore et le brome, il donne un chlorure et un bromure correspondant à l'acide borique. Un équivalent de bore amorphe dégage 104,000 calories en se combinant avec le chlore. Les acides chlorhydrique et bromhydrique agissent de même, et il se dégage de l'hydrogène.

L'iode et l'acide iodhydrique ne paraissent pas avoir d'action.

Le bore amorphe est un réducteur énergique comme le carbone; chauffé avec du sulfure de plomb, il donne du plomb métallique et du sulfure de bore.

Avec le chlorure de plomb, le chlorure de mercure ou le chlorure d'argent, il met de même le métal en liberté et se transforme en chlorure.

Il n'agit ni sur l'iodure de mercure ni sur l'iodure d'argent.

La propriété la plus remarquable du bore amorphe, signalée par MM. H. Sainte-Claire Deville et Wöhler, est la faculté qu'il possède d'absorber l'azote au rouge sombre, avec dégagement de chaleur et de lumière, en donnant de l'azoture de bore. Si on remplace l'azote libre par le bioxyde d'azote (*fig. 225*),

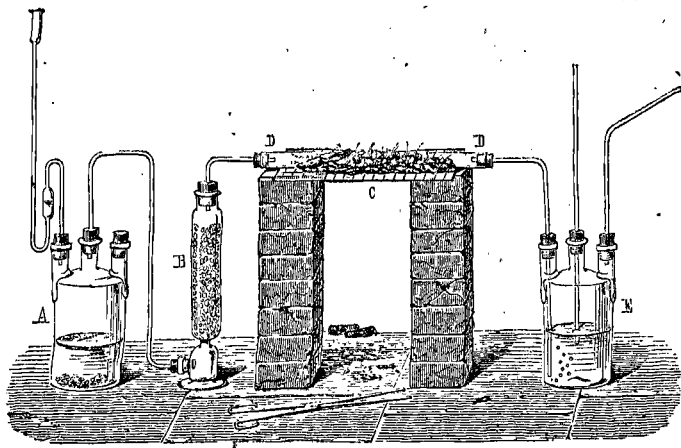
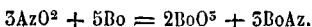


Fig. 225.— Combustion du bore amorphe dans le bioxyde d'azote.

l'expérience est encore plus brillante. Le bore, absorbant à la fois l'azote et l'oxygène, donne de l'acide borique et de l'azoture de bore :



Le bore forme avec l'aluminium un alliage à équivalents égaux, que l'on obtient en lamelles hexagonales jaune d'or, dans la préparation du bore cristallisé. On a pendant quelque temps regardé cet alliage comme étant du bore graphitoïde.

Le bore cristallisé ne brûle dans l'oxygène ou dans l'air qu'à une température très-élevée, et la combustion se fait très-difficilement; elle n'est d'ailleurs que superficielle, parce que l'acide borique, qui prend naissance, protège le reste du bore. Avant de brûler, le bore gonfle comme le diamant.

Le bore cristallisé brûle dans le chlore au rouge. Il n'attaque ni les acides isolés ni les mélanges d'acide. Il agit au rouge vif sur le bisulfate de potasse, le carbonate de soude et la soude caustique.

ACIDE BORIQUE ($\text{BoO}^3, 3\text{H}^2\text{O}$).

466. État naturel. Extraction. — L'acide borique, découvert par Homberg en 1702, existe dans la nature à l'état de borate de soude ou *boraxe* dans un très grand nombre de lacs et de sources minérales. C'est à cet état qu'on l'a rencontré dans certains lacs salés des Indes, dans les montagnes du

Thibet, dans l'île de Ceylan, en Saxe, dans les eaux thermales de Wiesbaden et d'Aix-la-Chapelle, dans celles de Bagnères-de-Luchon, de Barèges, de Cauterets, de Vichy, etc.

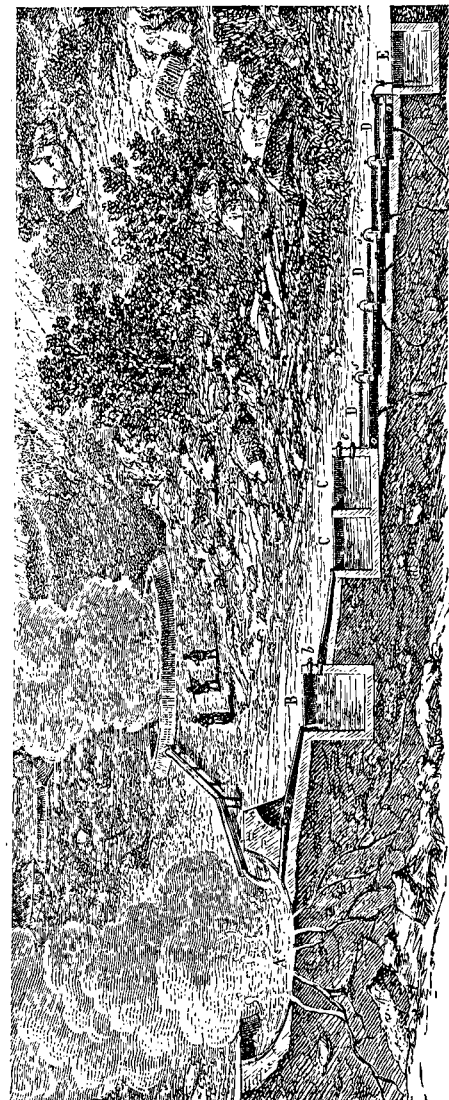


Fig. 224. — Extraction et concentration de l'acide borique des suffioni (Toscane).

On trouve encore l'acide borique en combinaison avec la magnésium et le chlorure de magnésium (boracite) ou avec la silice et la chaux (borosilicate de chaux).

L'acide borique se rencontre quelquefois en écaillés brillantes dans les cratères des volcans, mais ordinairement il est en dissolution dans les eaux de petits lacs où il est amené par des jets de vapeur qui, sortant des crevasses du sol, abandonnent à l'eau froide l'acide borique qu'elles entraînaient.

Autrefois, l'acide borique était extrait du borax des Indes; aujourd'hui on le retire des petits lacs (*lagoni*) de la Toscane, et c'est avec cet acide que l'on prépare le borax du commerce.

Le sol d'une partie de la Toscane est crevassé d'un grand nombre de fissures, d'où s'échappent sans cesse des jets de gaz et de vapeurs (*suffioni*) dont la température est d'environ 100°.

Hoefer et Mascagny ont les premiers découvert, en 1776, l'importance de ces sources naturelles, qui sont extrêmement nombreuses dans la vallée circulaire qui entoure les monts de Castel-Nuovo. Ces *lagoni* ne

sont exploités régulièrement que depuis 1815. Ils fournissent annuellement

environ 750,000 kilogrammes d'acide cristallisé. Pour obtenir l'acide borique, on forme autour de ces suffioni de petits bassins (*lagoni*) en maçonnerie grossière (*fig. 224*), garnie avec de la glaise; puis on fait arriver de l'eau de source dans le lagonè le plus élevé; cette eau passe ensuite successivement dans les autres lagoni étagés comme des gradins. Ces lagoni, qui ont de 10 à 20 mètres de diamètre, sont distants les uns des autres de 50 à 200 mètres.

L'eau des lagoni pénètre par moments dans les crevasses, mais elle en est bientôt expulsée par les gaz et les vapeurs souterraines dont la température est, d'après M. Payen, comprise entre 95° et 99°. Au bout de vingt-quatre heures de mouvements tumultueux, l'eau du lagonè supérieur est devenue à peu près bouillante; elle contient environ 1 pour 100 d'acide borique. On la conduit par des tuyaux de bois dans un second bassin où elle reçoit encore, pendant le même temps, la vapeur du second suffione; puis elle passe successivement dans les autres bassins, où elle s'enrichit de plus en plus jusqu'à marquer 1°,5 à l'aréomètre de Baumé. Elle se rend alors dans des bassins B, C, où elle s'éclaircit par le repos, déposant toutes les matières terreuses en suspension. La liqueur est ensuite reçue dans des réservoirs D en plomb, chauffés eux-mêmes par la chaleur de suffioni trop peu importants pour être utilisés autrement.

Depuis quelques années, ces bassins sont généralement remplacés par une immense nappe de plomb de 85 mètres de long sur 2 de large. Cette nappe, légèrement inclinée, présente des ondulations; elle peut évaporer jusqu'à 20,000 litres d'eau par 24 heures; le liquide coule goutte à goutte de la partie la plus basse de cette nappe dans une chaudière où la concentration s'achève. La dissolution, convenablement évaporée, est amenée dans des cristallisoirs où l'acide se dépose en paillettes, en même temps que des impuretés, telles que sulfates de magnésie, de chaux, d'ammoniaque, et de fer. L'acide borique ainsi obtenu contient de 18 à 25 pour 100 d'impuretés. On l'égoutte et on le sèche dans des étuves chauffées par d'autres suffioni; il est alors propre à la préparation du borax.

L'acide borique existe dans l'eau de mer (au moins 0^{sr},2 par mètre cube dans l'eau de la Méditerranée). Cet acide se concentre dans les dernières eaux mères des marais salants au-dessus de la carnallite, dans les sels déliquescents, à l'état de borate de magnésie. C'est également la place qu'il occupe dans les dépôts anciens, comme celui de Stassfurt. L'acide borique des Lagoni résulte de la décomposition du borate de magnésie de dépôts salins anciens, analogues à ceux de Stassfurt. La décomposition est effectuée par l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition du chlorure de magnésium par l'eau, sous l'influence de la chaleur volcanique. Cette chaleur joue un rôle purement mécanique dans la production de l'acide chlorhydrique et de l'acide borique, dans les lagoni de la Toscane (M. Dieulafait).

PURIFICATION. — Pour purifier l'acide borique impur, on le traite à chaud par le carbonate de soude; il se forme du borate de soude, et l'acide carbonique se dégage. La dissolution est ensuite évaporée; on purifie le sel par plusieurs cristallisations. Pour en extraire l'acide borique pur, il suffit de dissoudre 1 partie de borate de soude dans 2 1/2 parties d'eau bouillante, et d'y verser de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur colore le tournesol en rouge pelure d'oignon. L'acide borique cristallise en se refroidissant; on le lave à l'eau froide, puis on le fait dissoudre de nouveau, et recristalliser.

467. Propriétés physiques. — L'acide borique se présente sous forme de lamelles brillantes contenant 45,6 pour 100 d'eau. Chauffé, il perd peu à peu son eau; au rouge sombre, il devient anhydre et éprouve la fusion ignée. En se refroidissant, il se prend en une masse vitreuse incolore.

L'acide borique fondu perd peu à peu sa transparence au contact de l'air, à la température ordinaire, en se recouvrant d'une couche d'acide borique hydraté. L'acide borique anhydre BoO_3 se volatilise lentement au rouge vif.

L'acide borique cristallisé a pour densité 1,48; l'acide fondu a pour densité 1,85. Il exige, pour se dissoudre, 55 parties d'eau à 10°, 25 parties à 20°, et 12 1/2 parties à 100°.

Cette dissolution, soumise à la distillation, entraîne une certaine quantité d'acide borique. Cette propriété explique comment les jets de vapeur et de gaz, qui s'échappent du sol dans certaines contrées, contiennent de l'acide borique.

468. Propriétés chimiques. — La dissolution froide d'acide borique colore la teinture de tournesol en rouge vineux; chaude, elle la colore en rouge pelure d'oignon, comme les acides forts (Malaguti). Elle colore en brun le papier de curcuma, comme les alcalis.

L'alcool dissout également l'acide borique et brûle alors avec une flamme verte; le produit volatil qui se forme en cette circonstance est en réalité un éther borique. La présence d'une base empêche la coloration, parce qu'il ne peut se former d'éther dans ce cas. Plusieurs acides, et entre autres l'acide phosphorique et l'acide tartrique, empêchent également la coloration de la flamme de l'alcool par l'acide borique.

L'acide borique est chassé à froid de ses combinaisons par la plupart des acides par suite de sa faible solubilité; mais il les chasse de leurs combinaisons à une température élevée par suite de sa fixité.

Aucun métalloïde n'a d'action sur l'acide borique; mais, si l'on fait agir à la fois le chlore qui peut se combiner au bore, et le carbone qui peut s'unir à l'oxygène, il y a décomposition et formation de chlorure de bore et d'oxyde de carbone. Le soufre ou le sulfure de carbone en vapeur réagissent d'une manière analogue sur le mélange d'acide borique et de charbon.

Parmi les métaux, le potassium et le sodium décomposent l'acide borique en donnant du bore amorphe; l'aluminium le décompose et donne du bore cristallisé.

Avec l'acide fluorhydrique concentré, l'acide borique donne du fluorure de bore et de l'eau. Chauffé avec du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique, il donne du fluorure de bore qui fume à l'air et colore en vert la flamme de l'alcool.

469. Usages. — L'acide borique est surtout employé à la préparation du borax. Il entre dans la composition de certains verres spéciaux.

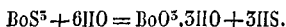
Une dissolution étendue d'acide borique, mêlée d'acide sulfurique, est employée pour imprégner les mèches des bougies stéariques: la mèche, ainsi imprégnée, se recourbe en dehors de la flamme, et y brûle; l'acide borique forme, avec les cendres de la mèche, une petite perle vitreuse qui tombe et disparaît. L'acide borique purifié est employé dans les pharmacies pour préparer la crème de tartre soluble.

Ebelmen a utilisé la volatilisation facile de l'acide borique anhydre au rouge blanc, pour reproduire des pierres précieuses, telles que le corindon, le rubis spinelle, etc. Il dissolvait l'alumine ordinaire dans de l'acide borique fondu,

puis déterminait l'évaporation lente de l'acide dans un four à porcelaine; l'alumine cristallisait lentement en formant le corindon.

MM. II. Sainte-Claire Deville et Caron, en faisant réagir sur l'acide borique, à très-haute température, des fluorures métalliques volatils, qui donnent du fluorure de bore gazeux, ont pu reproduire en beaux cristaux le corindon, le rubis, le saphir, la zircone, le fer oxydulé, le cymophane, la gabnite, etc.

470. Sulfure de bore (BoS^5). — Le sulfure de bore est un corps solide blanc, qui cristallise en petits filaments soyeux; il ne paraît pas être plus volatil que l'acide borique; il se décompose au contact de l'eau en acide borique et acide sulfhydrique, suivant la réaction :



Il a été obtenu d'abord à l'état amorphe, par Berzélius, dans l'action de la vapeur de soufre dans le bore. M. Fremy l'a préparé à l'état cristallin, en faisant passer un courant de sulfure de carbone en vapeur sur un mélange d'acide borique et de charbon,

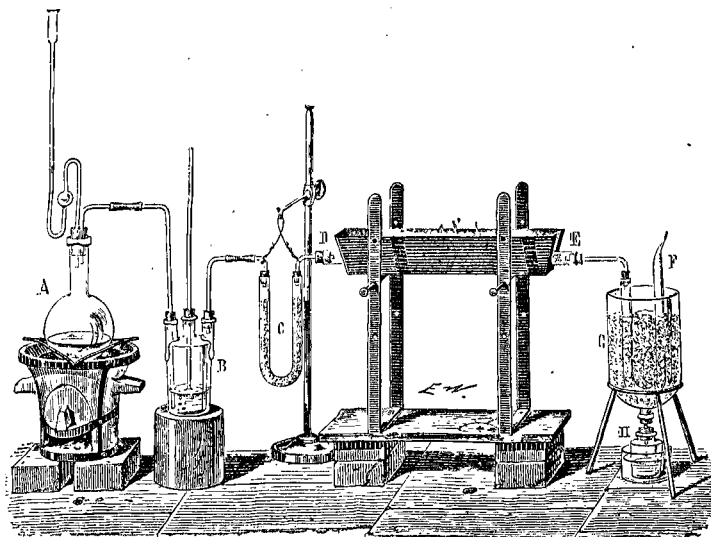
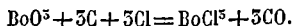


Fig. 225. — Préparation du chlorure de bore.

471. Chlorure de bore (BoCl^3). — Le chlorure de bore BoCl^3 a été obtenu pour la première fois par M. Dumas. Il faisait passer du chlore sur un mélange intime d'acide borique et de charbon chauffé au rouge vif, dans un tube de porcelaine. La réaction est la suivante :



Le chlorure, ainsi mêlé d'oxyde de carbone, n'avait pu être liquéfié.

MM. II. Sainte-Claire Deville et Wöhler l'ont obtenu à l'état liquide; pour cela, ils ont préparé le chlorure de bore en faisant passer un courant de chlore sec sur du bore amorphe chauffé dans un tube de verre (fig. 225); la vapeur

allait se condenser dans un tube en Y entouré d'un mélange réfrigérant, et aboutissant par sa partie inférieure dans un petit flacon également refroidi. La réaction se fait avec chaleur et lumière.

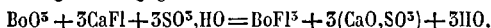
Le chlorure de bore est un liquide très-mobile, très-réfringent, dont la densité est 1,50 à 0°. Il entre en ébullition à 17° sous la pression de 0^m,760. Il est extrêmement dilatable; la densité de sa vapeur est 4,065; elle correspond à 4 volumes. Ce corps prend encore naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le bore.

472. Bromure de bore (BoBr³). — Le bromure de bore, obtenu d'abord en vapeurs, par M. Poggiale, dans l'action du brome sur un mélange d'acide borique et de charbon, a été préparé à l'état liquide, par MM. H. Sainte-Claire Deville et Wöhler, en faisant agir le brome sur le bore amorphe. C'est un liquide très-fluide, dont la densité est 2,69; il bout à 90°, sous la pression atmosphérique. La densité de sa vapeur est 8,78; elle correspond à 4 volumes.

473. Fluorure de bore (BoFl³). — Ce corps a été découvert par Gay-Lussac et Thénard, qui le préparaient en calcinant au rouge vif, dans une cornue de porcelaine ou dans un canon de fusil, 1 partie d'acide borique fondu et 2 parties de fluorure de calcium :

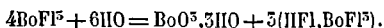


On obtient ce gaz plus facilement aujourd'hui, en chauffant dans un petit ballon de verre (*fig.* 229) un mélange d'acide borique fondu et pulvérisé, avec du fluorure de calcium et un grand excès d'acide sulfurique au maximum de concentration. Le gaz se dégage, et on le recueille sur la cuve à mercure :



Le fluorure de bore est un gaz incolore, dont la densité est 2,5124. Il est extrêmement avide d'humidité; au contact de l'air, il répand des fumées épaisses en absorbant la vapeur d'eau de l'atmosphère. Une éprouvette de ce gaz, ouverte sur la cuve à eau, est brisée par l'eau qui remonte instantanément jusqu'à son sommet. Il peut déterminer la formation de l'eau aux dépens de l'oxygène et de l'hydrogène d'un corps organique; c'est ainsi que le papier se carbonise dès qu'on l'introduit dans une éprouvette de fluorure de bore.

L'eau peut dissoudre environ 800 fois son volume de ce gaz. Le composé qu'elle contient a pour formule BoFl³,3HO. Si on ajoute une plus grande quantité d'eau, il se forme de l'acide borique qui se dépose, et de l'acide *hydrofluoborique* par la réaction :



Cet acide *hydrofluoborique* est un acide énergique; il forme, avec les bases, des fluoroborates dont la formule est MFl,BoFl³. Le fluorure de bore n'est pas décomposé par les métaux en général; le potassium le réduit, cependant en donnant du bore et du fluoroborate de potasse KFl,BoFl³.

Il absorbe le gaz ammoniac à la température ordinaire en formant un composé solide blanc. Les oxydes métalliques le décomposent au rouge en donnant des fluorures et des borates. Le fluorure de bore colore la flamme en vert; cette réaction permet de reconnaître des traces d'acide borique.

SILICIUM (Si)

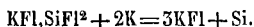
Équiv. en poids = 14.

Équiv. en vol. = 1 vol.?

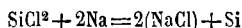
474. Historique. — Le silicium a été découvert en 1808 par Berzélius; il était seulement connu à l'état de poudre brune jusqu'en 1854, où M. H. Sainte-Claire Deville l'a obtenu à l'état graphitoïde et à l'état cristallin, établissant ainsi son analogie physique avec le carbone, dont le rapprochent ses propriétés chimiques essentielles.

475. Préparation. — Le silicium s'obtient en réduisant un de ses composés par un métal qui s'empare du métalloïde combiné au silicium; il reste à l'état amorphe quand le métal réducteur ne peut s'unir à lui; il est graphitoïde quand il se dissout dans le métal et ne s'en sépare qu'à basse température; il est cristallin quand il se sépare lentement, à une température élevée, du métal qui l'avait dissous.

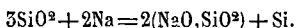
1° SILICIUM AMORPHE. — Berzélius obtenait le silicium amorphe en décomposant dans un tube de verre le fluorure double de silicium et de potassium KFl, SiFl^2 par le potassium; il se forme du silicium et du fluorure de potassium :



M. H. Sainte-Claire Deville a montré qu'on obtient facilement ce corps en faisant passer dans un tube de verre un courant de chlorure de silicium SiCl^2 sur du sodium contenu dans des nacelles de porcelaine chauffées. Il se forme du silicium et du chlorure de sodium :



On l'obtient encore en chauffant du verre bien pur avec du sodium dans un creuset de platine; une partie de la silice est réduite et il se forme de la soude qui se combine avec la silice non réduite :



2° SILICIUM GRAPHITOÏDE. — Il s'obtient en fondant dans un creuset à la température de fusion de l'argent (1000°), de l'aluminium avec 30 fois son poids de fluorure double de silicium et de potassium; la masse métallique est ensuite traitée par l'acide chlorhydrique concentré qui dissout l'aluminium, et par l'acide fluorhydrique qui enlève la silice.

3° SILICIUM CRISTALLISÉ. — Le silicium cristallise quand, après s'être dissous dans un métal au moment de sa production à très-haute température, il arrive à être en quantité sulfisante pour ne plus pouvoir rester tout entier en dissolution. M. H. Sainte-Claire Deville l'a préparé en faisant passer de la vapeur de chlorure de silicium sur de l'aluminium chauffé au rouge blanc. MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron l'ont obtenu rapidement, en projetant dans un creuset de terre porté au rouge un mélange de 3 parties de fluorure double de silicium et de potassium, avec 1 partie de sodium en petits morceaux, et 1 partie de zinc en grenaille. On ajoute sur ce mélange, dans le creuset, un peu de fluorure double de silicium et de potassium, et on recouvre le creuset. Il se produit une réaction très-vive avec un bruit strident, et la masse entre en fusion; on l'agite alors avec une tige de fer ou d'argile, et on continue à chauffer jusqu'à ce que le zinc commence à se volatiliser. On retire alors le creuset du feu, et, quand il est froid, on dissout le zinc dans l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi du silicium en très-beaux cristaux.

476. Propriétés physiques. — Le silicium amorphe est une poudre brune conduisant mal la chaleur et l'électricité. Chauffée avec du chlorure de sodium, cette poudre se change d'abord en silicium graphitoïde; puis, à une température encore plus élevée, elle fond et donne des globules cristallisés; le silicium amorphe, en se transformant en silicium cristallisé, dégage 4000 calories par équivalent (Troost et P. Hautefeuille).

Le silicium graphitoïde est en lamelles hexagonales gris de plomb; il conduit bien la chaleur et l'électricité, comme le graphite ordinaire, auquel il ressemble.

Le silicium cristallisé se présente en octaèdres réguliers, souvent réunis en chapelets; il est gris de plomb, avec l'éclat métallique; sa densité est 2,49. Il fond vers 1200°. Il est beaucoup moins dur que le bore et le diamant.

477. Propriétés chimiques. — Le silicium amorphe qui n'a pas été fortement calciné brûle au contact de l'air, à une température peu élevée, en dégageant 109,610 calories par équivalent; il se dissout rapidement dans l'acide fluorhydrique. Mais, quand il a été porté à une température élevée, il perd cette grande altérabilité et résiste alors comme le silicium graphitoïde ou cristallisé, qui ne s'oxyde que très-lentement au rouge dans un courant d'oxygène.

L'oxydation du silicium, se fait toujours, quand on le chauffe avec une dissolution concentrée d'un hydrate alcalin; il se forme alors un silicate, et il se dégage de l'hydrogène. Il décompose au rouge les carbonates alcalins en donnant un dépôt de charbon et un silicate.

Le chlore attaque rapidement le silicium légèrement chauffé et le transforme en chlorure de silicium SiCl_2 , en dégageant 78,800 calories par équivalent.

L'acide chlorhydrique l'attaque lentement, comme l'ont montré MM. Wöhler et Buff, en produisant un liquide dont la densité est 1,65, et qui bout à 37°. MM. Friedel et Ladenburg ont montré que ce corps a pour formule Si^2HCl^3 .

Le silicium graphitoïde ou cristallin résiste à l'action de tous les acides ou mélanges d'acides, sauf au mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique.

478. Équivalent de silicium. — On a longtemps, avec Berzelius, adopté pour le silicium l'équivalent 21, qui correspondait à la formule SiO^2 pour la silice, et qui donnait aux feldspaths, groupe important des silicates, une formule analogue à celle des aluns; mais, dans cette hypothèse, la condensation du chlorure de silicium est anormale, car la densité de sa vapeur correspond à 6 vol. de chlore et 1 vol. de vapeur de silicium condensés en 3 vol., tandis qu'avec l'équivalent 14 la formule du chlorure de silicium devient SiCl_2 correspondant à 4 vol. de chlore et 1 vol. de vapeur de silicium condensés en 2 vol.

M. Marignac est venu fixer définitivement l'équivalent 14 en montrant que les fluosilicates sont isomorphes des fluostannates ($\text{KFl}, \text{SnFl}^2$) et des fluotitanates ($\text{KFl}, \text{TiFl}^2$); la formule du fluorure de silicium doit donc être SiFl_2 , et, par suite, celle de la silice SiO^2 , pour correspondre à celle de l'acide stannique SnO^2 , et à celle de l'acide titanique TiO^2 .

SILICE ou ACIDE SILICIQUE (SiO^2).

Équiv. en poids = 50. Équiv. en vol. = 2.

479. État naturel. — La silice est une des substances les plus répandues dans la nature; elle s'y trouve soit libre, soit en combinaison avec les bases alcalines ou terreuses. A l'état de pureté, elle constitue le quartz ou cristal de

roche (prismes hexagonaux (fig. 226), terminés par des pyramides à six faces), qui forme souvent des filons d'une grande puissance. L'agate, l'améthyste, la cornaline, etc., sont du quartz coloré par des oxydes métalliques. L'opale est de la silice hydratée. Les pierres meulières, les cailloux ou silex, les grès, les sables, sont de la silice mêlée d'alumine et d'oxyde de fer.

La silice existe dans toutes les eaux courantes; elle y est dissoute grâce à la présence de l'acide carbonique. On la trouve en grandes proportions dans les jets d'eau chaude qui, sortant des fissures du sol (fig. 227), constituent les *geysers* de l'Islande, analogues aux *suffioni* de la Toscane.

On trouve de la silice dans beaucoup de plantes, et entre autres dans les graminées, auxquelles elle donne une assez grande consistance.

Combinée avec les bases, elle entre dans la constitution d'un très-grand nombre de roches, et forme plusieurs pierres précieuses, telles que le grenat, l'émeraude et la topaze.

480. Préparation. — On peut préparer artificiellement de la silice : si l'on verse un acide, de l'acide chlorhydrique, par exemple, dans un silicate

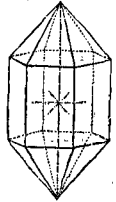


Fig. 226.
Cristal de
roche.

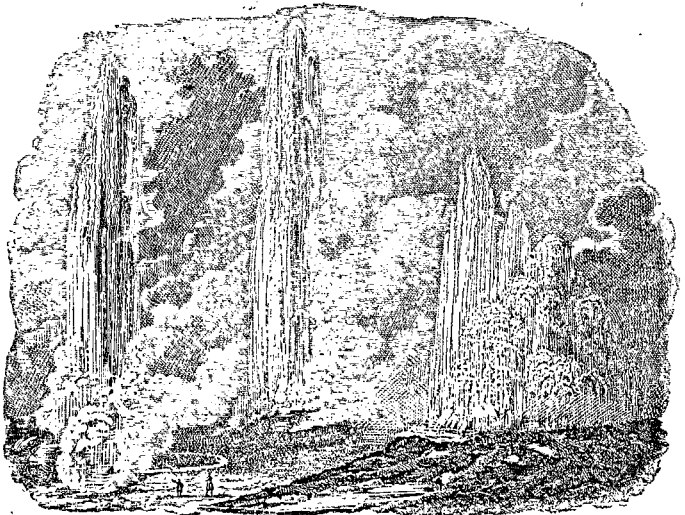


Fig. 227. — Geysers d'Islande.

de soude dissous dans l'eau⁴, on obtient un précipité gélatineux qui, desséché dans le vide à la température ordinaire, correspond à la formule $3\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

Cet hydrate perd la moitié de son eau à 120° , et devient $3\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$.

⁴ Le silicate de soude s'obtient en chauffant au rouge, dans un creuset de terre, une partie de sable ou de verre pilé avec 5 ou 4 fois son poids de carbonate de soude. La masse fondue est coulée sur un corps froid; on la pulvérise et ensuite on la fait bouillir avec de l'eau; la dissolution est appelée *Liqueur des cailloux*.

Calciné au rouge, il abandonne le reste de son eau et donne la silice amorphe SiO^2 . — Ebelmen, en abandonnant à l'air de l'éther silicique, a obtenu un hydrate $\text{SiO}^2, \text{H}_2\text{O}$, dur et transparent.

De Sénarmont a enfin préparé de la silice cristallisée, anhydre et semblable au quartz, en chauffant, dans des tubes fermés, du silicate de soude avec une dissolution de bicarbonate de soude et du sulfure d'arsenic (réalgar). Ce dernier corps mettait en liberté l'acide carbonique qui, dissous sous une forte pression, déplace la silice de sa combinaison; celle-ci se dépose anhydre et cristallisée quand la température est suffisamment élevée.

481. Propriétés physiques. — La silice anhydre cristallisée (quartz) présente sur les faces du prisme des stries caractéristiques, perpendiculaires aux arêtes. C'est un corps dur qui raye le verre. Sa densité est 2,6. Quand on le calcine pendant longtemps au rouge, sa densité diminue et devient égale à 2,2. Il fond au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, en un verre limpide dont la densité est aussi 2,2.

La silice amorphe et anhydre est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, et qui, par la calcination ou la fusion au chalumeau, acquiert la même densité 2,2 que le quartz calciné ou fondu.

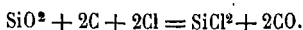
482. Propriétés chimiques. — La silice gélatineuse est légèrement soluble dans l'eau et dans les acides étendus. Aussi, quand on verse une solution étendue de silicate de soude dans une dissolution étendue d'acide chlorhydrique, il ne se produit pas de précipité, la silice reste dissoute.

La silice hydratée se dissout également bien dans les dissolutions alcalines à froid. La silice calcinée est insoluble dans l'eau et dans les acides; elle se dissout dans les dissolutions alcalines bouillantes. La silice cristallisée (quartz) ne se dissout qu'avec une extrême lenteur dans les alcalis maintenus à l'ébullition.

Cristallisée ou amorphe, elle décompose au rouge vif les carbonates alcalins, en chasse l'acide carbonique et se combine à la base. Elle chasse de même de leurs combinaisons, à une température élevée, les acides chlorhydrique, sulfurique ou phosphorique.

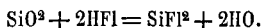
La silice est réduite par le charbon à haute température: M. Boussingault l'a constaté au moyen du platine introduit dans un mélange de silice et de charbon chauffé au rouge blanc. Le métal s'empare du silicium, à mesure que ce corps est mis en liberté par le charbon, qui passe à l'état d'oxyde de carbone. Si l'on fait passer un courant de chlore sur un mélange intime de silice

de charbon, le chlore s'empare du silicium, le charbon forme avec l'oxygène de l'oxyde de carbone :



Les métaux alcalins, ainsi que le magnésium et l'aluminium, décomposent la silice; il se forme du silicium et un oxyde qui se dissout dans l'excès de silice.

Parmi les acides, l'acide fluorhydrique seul attaque la silice en donnant du fluorure de silicium, réaction utilisée dans la gravure sur verre :



483. Applications. — La silice a des applications très-nombreuses et très-importantes : le quartz pur ou coloré est employé pour des objets d'ornement et pour des verres de lunettes en optique. Le quartz a, pour diverses applications, l'avantage de laisser passer les rayons chimiques. L'agate est employée, à cause de sa grande dureté, pour faire des mortiers et des brunissoirs

Les grès sont utilisés soit pour le pavage, soit pour les meules à aiguïser.

Les sables entrent dans la composition des mortiers destinés aux constructions; ils forment un élément indispensable des poteries, faïences ou porcelaines, et de tous les verres, depuis le verre à bouteille jusqu'au cristal et aux émaux.

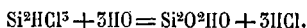
La silice et les silicates alcalins jouissent, comme l'acide borique et le borax, de la propriété de dissoudre les oxydes métalliques: aussi le forgeron qui veut souder deux barres de fer, chauffées au rouge, a-t-il soin de les saupoudrer de sable, qui, dissolvant l'oxyde formé, laisse en contact parfait les deux surfaces métalliques à réunir.

484. Sesquioxyde de silicium ($\text{Si}^4\text{O}^6, \text{H}^2\text{O}^3$). — On l'obtient en décomposant par l'eau à 0° le sesquichlorure ou le sesquiodure de silicium, lavant et séchant dans le vide, puis à 100°. C'est un corps solide blanc. La chaleur le décompose avec incandescence en silice et hydrogène (Friedel et Ladenburg).

Il décompose l'eau à froid en présence de l'ammoniaque, avec production de silice et dégagement d'hydrogène. Avec les solutions alcalines, il donne de l'hydrogène et un silicate alcalin.

Il réduit à froid très-rapidement le permanganate de potasse, et très-lentement l'acide chromique, mais il n'agit, à la température ordinaire, ni sur le chlorure d'or ni sur l'acide sélénieux dissous dans l'eau (L. Troost et Hautefeuille).

485. Protoxyde de silicium ($\text{Si}^2\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}$). — Cet oxyde hydraté est blanc, amorphe. Il a été obtenu par MM. Wöhler et Buff en faisant agir le sous-chlorure Si^2HCl^3 sur de l'eau à 0° :



Chauffé à l'abri de l'air, il se décompose en donnant de la silice et du siliciure d'hydrogène, mais à une température assez élevée pour que le siliciure d'hydrogène soit lui-même partiellement décomposé; de sorte qu'il y a en même temps dépôt de silicium amorphe, et dégagement d'hydrogène libre. Chauffé dans l'oxygène, il brûle avec dégagement de chalcure et de lumière. Il est légèrement soluble dans l'eau et la décompose lentement, même à la température ordinaire; il la décompose rapidement en présence de l'ammoniaque, en dégageant de l'hydrogène. Avec les solutions alcalines, il donne un silicate alcalin et de l'hydrogène.

Il réduit la dissolution de chlorure d'or, avec dépôt d'or métallique. Il réduit l'acide sélénieux dissous dans l'acide chlorhydrique, et l'acide sulfureux dissous dans l'eau; il décolore instantanément le permanganate de potasse. Il est sans action sur les dissolutions d'acide chromique. (Wöhler et Buff.)

486. Sulfure de silicium (SiS^2). — Ce corps blanc cristallise en fines aiguilles volatiles. Il décompose l'eau avec production de silice gélatineuse et d'acide sulfhydrique. M. Fremy le prépare en faisant passer un courant de vapeur de sulfure de carbone sur un mélange de silice et de charbon.

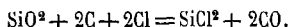
BICHLORURE DE SILICIUM (SiCl^2).

$\text{SiCl}^2 = 85$ correspond à 2 vol.

$\text{Si}^2\text{Cl}^4 = 170$ correspond à 4 vol.

487. Préparation. — On prépare le bichlorure de silicium en soumettant à l'action d'un courant de chlore sec un mélange intime de silice et de charbon. On prend de la silice gélatineuse lavée et séchée; on la mêle avec $\frac{5}{4}$ de son

pois de noir de fumée et une quantité d'huile suffisante pour en faire une pâte. Cette pâte, calcinée au rouge sombre dans un creuset, est introduite en fragments dans une cornue tubulée en grès (*fig. 228*), que l'on chauffe dans un fourneau F. Le chlore sec arrive par la tubulure D. Il se produit du chlorure de silicium qui va se condenser dans deux tubes en U entourés d'un mélange réfrigérant, et de l'oxyde de carbone qui se dégage :



488. Propriétés. — Le bichlorure de silicium est un liquide incolore

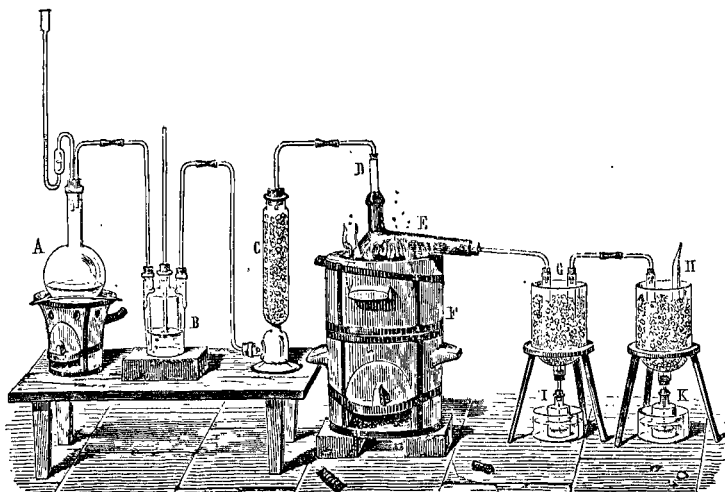
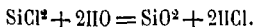


Fig. 228. — Préparation du chlorure de bore. (MM. II. Sainte-Claire Deville et Vöhler).

dont la densité est 1,52. Il bout à 59°; la densité de sa vapeur est 5,94; elle correspond à 2 volumes. Il répand des fumées au contact de l'air humide. Avec l'eau, il donne de la silice gélatineuse et de l'acide chlorhydrique :



L'oxygène agit à une température élevée sur le bichlorure de silicium; il se dégage du chlore et il se produit une série d'oxychlorures de silicium (**495**).

SESQUICHLORURE DE SILICIUM ($\text{Si}^2\text{Cl}^6 = 4 \text{ vol}$),

489. Préparation. — Ce corps s'obtient en faisant agir le bichlorure de silicium sur du silicium fondu à la température d'environ 1200°. On le sépare, par distillation fractionnée, de l'excès de bichlorure et des petites quantités d'oxychlorure qui prennent naissance par suite de l'action de l'air contenu dans les appareils sur le bichlorure (MM. L. Troost et P. Hautefeuille). On l'obtient aussi en faisant réagir le chlorure de mercure sur le sesquiodure de silicium (M. Friedel); il se forme de l'iodure de mercure et du sesquichlorure de silicium, que l'on sépare par distillation.

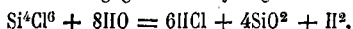
490. Propriétés. — Le sesquichlorure de silicium est un liquide incolore

ore et très-mobile à la température ordinaire; sa densité à 0° est 1,58. Il se solidifie à — 14° en grandes lames cristallines qui rappellent celles de l'acide borique (MM. L. Troost et P. Hautefeuille). Il bout vers 146°. La densité de sa vapeur est 9,7: elle correspond à 4 vol. Sa vapeur, chauffée fortement au contact de l'air, s'enflamme spontanément.

En vase clos, vers 350°, elle a une très faible tension de dissociation; cette tension croît rapidement, et la décomposition est presque complète à 800°. Ce corps se dédouble donc, au-dessous du rouge, en silicium et en dichlorure, mais il se reforme (489) à une température un peu plus élevée, aux dépens des produits de sa décomposition, de sorte que sa tension de dissociation, après avoir augmenté avec la température, passe par une valeur maximum pour décroître ensuite.

Au contact de l'eau pure à 0°, le sesquichlorure de silicium donne un hydrate de sesquioxyde $\text{Si}^4\text{O}^6, 2\text{H}_2\text{O}$.

Il décompose l'eau en présence de l'ammoniaque en donnant de la silice, de l'acide chlorhydrique et un dégagement d'hydrogène :



Au contact de la potasse, il donne de l'hydrogène et du silicate de potasse.

491. Bibromure de silicium (Si^2Br^4). — C'est un liquide très-dense fumant à l'air. Il se solidifie à — 0° et bout à 150° environ.

L'eau le décompose en acide bromhydrique et silice: $\text{Si}^2\text{Br}^4 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{HBr} + 2\text{SiO}^2$. On peut l'obtenir en faisant passer des vapeurs de brome sur du silicium ou sur un mélange de silice et de charbon.

492. Sesquibromure de silicium (Si^4Br^6). — Il se produit quand on verse du brome goutte à goutte dans une dissolution de sesquiodure de silicium dans le sulfure de carbone. C'est un corps solide cristallisé en lamelles; il bout vers 240° (M. Friedel).

493. Biiodure de silicium (Si^2I^4). — Corps solide, presque incolore, fumant à l'air humide. Chauffé à l'air, il brûle en donnant de l'iode et de la silice. Au contact de l'eau il se décompose en silice et acide iodhydrique. On le prépare en faisant passer des vapeurs d'iode sur le silicium au rouge (M. Friedel).

494. Sesquiodure de silicium (Si^4I^6). — Obtenu par MM. Friedel et Ladenburg, en chauffant le biiodure avec de l'argent divisé. Il se dissout dans le sulfure de carbone et y cristallise en prismes hexagonaux incolores, fumant à l'air, fusibles vers 250°. Au contact de l'eau, il donne de l'acide iodhydrique et du sesquioxyde de silicium.

495. Oxychlorures de silicium. — Lorsqu'on fait passer des vapeurs de dichlorure de silicium avec de l'oxygène dans un tube de porcelaine chauffé à 1200° environ, il se forme une série d'oxychlorures dont les formules les plus simples sont: $\text{Si}^4\text{O}^2\text{Cl}^6, \text{Si}^4\text{O}^5\text{Cl}^5, \text{Si}^4\text{O}^4\text{Cl}^4, \text{Si}^4\text{O}^3\text{Cl}^3, \text{Si}^4\text{O}^6\text{Cl}^2$ et $\text{Si}^4\text{O}^7\text{Cl}$.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES OXYCHLORURES DE SILICIUM. — Lorsqu'on fait passer les vapeurs de l'un de ces oxychlorures, $\text{Si}^4\text{O}^2\text{Cl}^6$, par exemple, dans un tube de verre rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge sombre, on constate qu'elles se décomposent en oxychlorures plus oxygénés et plus condensés, tels que $\text{Si}^4\text{O}^5\text{Cl}^5, \text{Si}^8\text{O}^8\text{Cl}^8, \text{Si}^{16}\text{O}^{20}\text{Cl}^{12}$, etc., en même temps qu'il se régénère du dichlorure de silicium (MM. L. Troost et P. Hautefeuille).

OXYCHLORURE $\text{Si}^4\text{O}^2\text{Cl}^6 = 4$ vol. — C'est un liquide bouillant entre 136° et 159°. Sa densité de vapeur est 10,05 (MM. Friedel et Ladenburg).

OXYCHLORURE $\text{Si}^4\text{O}^5\text{Cl}^5 = 4$ vol. — Ce liquide bout de 152° à 154° . Sa densité de vapeur est environ 9.

OXYCHLORURE $\text{Si}^8\text{O}^8\text{Cl}^8 = 4$ vol. — C'est un liquide bouillant vers 200° et dont la densité de vapeur est 15,5.

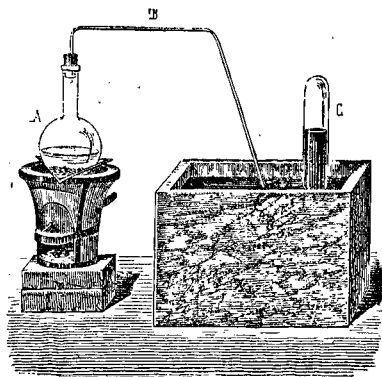
OXYCHLORURE $\text{Si}^{16}\text{O}^{20}\text{Cl}^{12} = 4$ vol. — C'est un liquide bouillant vers 300° . Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 31. — L'oxychlorure $\text{Si}^4\text{O}^6\text{Cl}^2$ est un liquide huileux, bouillant au-dessus de 400° ; on n'a pas déterminé sa densité de vapeur. — L'oxychlorure $\text{Si}^4\text{O}^7\text{Cl}$ est solide; il ne fond pas à 440° ; il est soluble dans les oxychlorures de silicium liquides. Ces cinq derniers oxychlorures ont été découverts et étudiés par MM. L. Troost et P. Hautefeuille.

FLUORURE DE SILICIUM

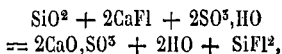
$\text{SiF}_2 = 52$ correspond à 2 vol.

$\text{Si}^2\text{F}_4 = 104$ correspond à 4 vol.

496. Préparation. — Ce corps, découvert par Scheele et par Priestley, a été étudié par Gay-Lussac et Thénard. Pour le préparer, on chauffe dans un petit ballon (*fig. 229*) 1 partie de fluorure de calcium pulvérisé avec 1 partie de sable ou de verre pilé, et 6 parties d'acide sulfurique très-concentré; il se produit du sulfate de chaux et du fluorure de silicium; l'eau est retenue par l'excès d'acide sulfurique :



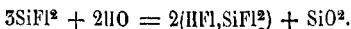
Il se produit du sulfate de chaux et du fluorure de silicium; l'eau est retenue par l'excès d'acide sulfurique :



497. Propriétés. — C'est un gaz incolore, d'une odeur très-forte; sa densité est 3,37. On peut le liquéfier et même le solidifier en le refroidissant par du protoxyde d'azote liquide dont on active l'évaporation.

Fig. 229. — Préparation du fluorure de silicium.

Il éteint les corps en combustion et n'attaque pas le verre. Au contact de l'air humide, il répand d'épaisses fumées. L'eau le décompose en silice et en acide hydrofluosilicique :



Cette réaction est utilisée pour reconnaître la présence de la silice dans une substance minérale; on mêle cette matière pulvérisée avec du fluorure de calcium pur et de l'acide sulfurique, on chauffe dans une petite cornue de platine, et on fait rendre le gaz qui se dégage dans l'eau; on voit apparaître un dépôt de silice gélatineuse.

498. Acide hydrofluosilicique (HF, SiF_2). — Ce corps a été obtenu par Scheele. On le prépare en faisant arriver dans du mercure sous l'eau (*fig. 230*) le tube à dégagement qui amène le fluorure de silicium sortant du ballon, où l'on chauffe de la silice avec du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique.

Cet acide n'est connu qu'en dissolution. Quand on le concentre par évaporation, il se décompose en fluorure de silicium et acide fluorhydrique; chauffé avec de la silice, il donne de l'eau et du fluorure de silicium; c'est la réaction inverse de celle qui a servi à le préparer.

Il forme avec les alcalis des sels insolubles. Cette propriété est utilisée pour

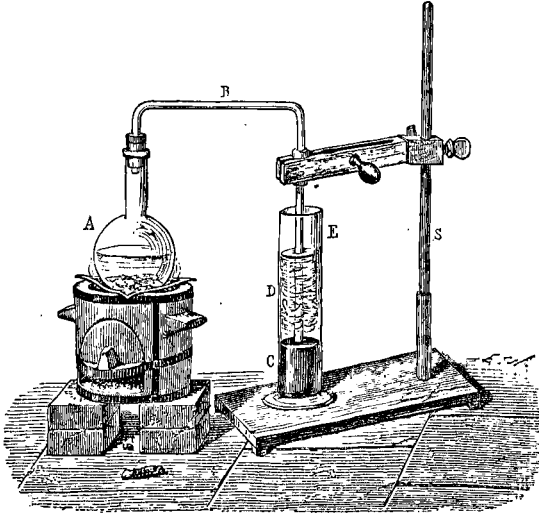


Fig. 230. — Préparation de l'acide hydrofluosilicique.

reconnaître les sels de potasse; nous avons vu qu'on l'emploie dans la préparation de l'acide chlorique (358, note) et de l'acide perchlorique (360).

On utilise l'acide hydrofluosilicique pour durcir les pierres calcaires et le plâtre (silicatisation).

499. Siliciure d'hydrogène (Si^2H^4). — Le siliciure d'hydrogène est un gaz incolore très-combustible, découvert par MM. Wöhler et Buff, qui l'obtenaient mêlé d'hydrogène, en décomposant du siliciure de magnésium par l'acide chlorhydrique. MM. Friedel et Ladenburg le produisent pur par l'action du sodium sur l'éther siliciformique. Pur, il se liquéfie à -41° sous la pression de 50 atmosphères, et à -1° sous la pression de 100 atmosphères (M. Ogier). Il ne s'enflamme spontanément qu'à la température de 100° . Il devient spontanément inflammable à la température ordinaire quand on diminue sa pression ou, ce qui revient au même, quand on le mélange avec un autre gaz. Il brûle dans l'air en formant des fumées de silice. Il réduit les dissolutions des sels d'argent et de cuivre. La chaleur le décompose en hydrogène qui se dégage et en silicium qui forme un anneau noir sur la surface intérieure du tube. Les solutions alcalines le décomposent en donnant de l'hydrogène et un silicate alcalin.

CHAPITRE X

CLASSIFICATION DES MÉTALLOÏDES

DIVISION EN FAMILLES

500. Classification de M. Dumas. — M. Dumas a divisé les métal-
loïdes en quatre groupes ou familles naturelles.

La première comprend le CHLORE, le BROME, l'IODE et le FLUOR ;

La seconde, l'OXYGÈNE, le SOUFRE, le SÉLÉNIUM et le TELLURE ;

La troisième, l'AZOTE, le PHOSPHORE et l'ARSENIC ;

La quatrième, le CARBONE, le BORE et le SILICIUM.

Cette classification, fondée sur la composition et les propriétés des composés que les métal-
loïdes forment avec l'hydrogène, rapproche de la manière la plus heureuse les corps qui présentent des analogies remar-
quables¹. Grâce à elle, il suffit d'étudier en détail un des corps de chaque
groupe, pour prévoir les réactions que présenteront les autres corps de
la même famille, quand ils seront placés dans les mêmes circonstances.

501. Hydrogène. — L'hydrogène reste en dehors de cette classifica-
tion, parce qu'il ressemble plus à un métal qu'à un métal-
loïde. En effet :

1° L'hydrogène est bon conducteur de la chaleur comme les métaux ;
pour le démontrer, on prend un tube de verre contenant un fil de platine
maintenu au rouge par un courant électrique ; si on fait passer dans ce
tube un gaz quelconque, autre que l'hydrogène, le fil reste rouge ; mais
il cesse d'être lumineux quand on y fait arriver de l'hydrogène, qui con-
duit la chaleur comme une véritable vapeur métallique.

2° L'hydrogène forme, en se combinant avec l'oxygène, un composé :
l'eau, qui peut jouer le rôle de base vis-à-vis des acides énergiques (aucun
métalloïde ne jouit de cette propriété) ; c'est ainsi que nous avons vu
l'eau entrer comme base dans les phosphates ordinaires et dans les arsé-
niates. Les acides hydratés, l'acide sulfurique SO^5,HO , par exemple, peu-
vent eux-mêmes être regardés comme des sels d'oxyde d'hydrogène.

L'eau joue quelquefois le rôle d'acide vis-à-vis des bases énergiques,
mais l'oxyde de zinc et beaucoup d'autres oxydes métalliques jouissent
de la même propriété.

3° L'hydrogène de l'eau acidulée par l'acide sulfurique est déplacé par

¹ Lorsqu'on connaîtra mieux les propriétés de tous les métaux, on pourra faire
rentrer plusieurs d'entre eux dans ces groupes, et supprimer ainsi la séparation arti-
ficielle des corps en métal-
loïdes et métaux. Cette distinction est utile à conserver
jusqu'au jour où l'on pourra faire une classification naturelle à peu près complète.

le zinc, comme le cuivre du sulfate de cuivre est mis en liberté par le zinc dans les mêmes conditions :



L'hydrogène, déplacé comme le cuivre par le zinc, peut aussi, comme le cuivre, déplacer l'argent ; en effet, l'hydrogène, en passant sur le sulfate d'argent légèrement chauffé, le décompose et laisse de l'argent métallique, tandis que l'acide sulfurique monohydraté distille (M. Stas).

L'hydrogène comprimé décompose même le sulfate d'argent à froid.

Le cuivre agit exactement de la même manière sur le sulfate d'argent :



4° L'hydrogène forme, avec les métaux, de véritables alliages ; tels sont : le palladium hydrogéné Pa^2H , le potassium hydrogéné K^2H et le sodium hydrogéné Na^2H (MM. L. Troost et P. Hautefeuille). Ces alliages ont l'éclat métallique ; ils fondent sans se décomposer. La densité de l'hydrogène combiné à ces métaux est 0,625 ; elle est voisine de celle 0,59 du lithium.

L'hydrogène se conduit donc comme un véritable métal, et nous sommes conduits à admettre qu'il y a un métal gazeux, l'*hydrogène*, de même qu'il y a un métal liquide à la température ordinaire, le *mercure*.

PREMIÈRE FAMILLE

CHLORE. — BROME. — IODE. — FLUOR.

502. Propriétés générales. — Ces quatre corps sont caractérisés par une propriété commune qu'on ne retrouve dans aucun autre élément : 1 volume de ces gaz s'unit à 1 volume d'hydrogène, sans condensation, pour donner 2 volumes d'un hydracide énergique, gazeux à la température ordinaire, fumant à l'air, très-soluble dans l'eau et formant avec elle des hydrates définis.

C'est grâce à ce que l'acide fluorhydrique rappelle les propriétés de l'acide chlorhydrique, que l'on a rangé le fluor dans cette famille, bien qu'il n'ait pas encore été isolé et que ses combinaisons métalliques, s'éloignant par certains côtés des combinaisons correspondantes des trois autres corps, le placent un peu à part dans cette famille.

Les trois premiers corps présentent les plus grandes analogies : tous trois ont une odeur pénétrante, caractéristique ; ils irritent les organes de la respiration. En agissant sur un même métal, ils forment des composés généralement isomorphes ; tels sont, par exemple : les chlorure, bromure et iodure de potassium. La solubilité et la plupart des propriétés chimiques de ces composés présentent aussi une grande analogie : ainsi, les chlorure, bromure et iodure de plomb sont peu solubles, surtout à froid. Les chlorure, bromure et iodure d'argent sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'hyposulfite de soude ; ils sont altérables à la lumière ; le fluorure d'argent est au contraire soluble.

Le fluorure de calcium est insoluble, tandis que les chlorure, bromure et iodure de calcium sont très-solubles.

Le chlore, le brome et l'iode ne se combinent pas directement avec l'oxygène. Les composés oxygénés du chlore obtenus indirectement, avec absorption de chaleur, sont au nombre de cinq, et tous sont facilement décomposables : le brome forme avec l'oxygène des oxacides moins nombreux, mais plus stables. Enfin, l'iode ne donne que deux acides oxygénés, qui sont plus stables que les composés correspondants du chlore et du brome.

Ces corps dégagent, en se combinant avec l'hydrogène, des quantités de chaleur qui les classent dans un ordre inverse : ainsi, le chlore décompose les acides bromhydrique et iodhydrique ; le brome décompose l'acide iodhydrique ; le brome est, par toutes ses propriétés physiques et chimiques, intermédiaire entre le chlore et l'iode.

En ayant égard à l'énergie de leur action sur l'hydrogène, on a classé ces corps dans l'ordre suivant : fluor, chlore, brome, iode. Le tableau ci-joint nous montre que cet ordre est aussi celui que leur assigne l'ensemble de leurs propriétés ; l'équivalent augmente avec la densité, avec la fixité et avec la tendance à prendre l'éclat métallique.

	FLUOR, Fl.	CHLORE, Cl.	BROME, Br.	IODE, Io.
État physique à la température ordinaire.	Inconnu.	Gaz jaune verdâtre.	Liquide rouge.	Solide gris de fer.
Densité à l'état solide ou liquide	»	1.33	2.97	4.85
Densité de vapeur.	»	2.44	5.9	8.7
Point d'ébullition	»	-50°	65°	175°
Équivalent en poids.	19	35.5	80	127
— en volume.	2 vol.?	2 vol.	2 vol.	2 vol.

DEUXIÈME FAMILLE

OXYGÈNE. — SOUFRE. — SÉLÉNIUM. — TELLURE.

503. Propriétés générales. — La propriété caractéristique de ces quatre corps est de donner avec l'hydrogène des acides faibles, formés de 1 vol. de ces métalloïdes avec 2 vol. d'hydrogène condensés en 2 vol.

Nous avons déjà signalé les analogies de l'oxygène et du soufre, en montrant que le charbon et les métaux brûlent dans la vapeur de soufre comme dans l'oxygène, et forment des composés analogues : le charbon donne de l'acide sulfocarbonique, analogue à l'acide carbonique ; les métaux forment des sulfures qui, par leurs propriétés chimiques, ressemblent aux oxydes correspondants. L'oxygène présente cependant

des propriétés physiques spéciales ; il joue dans la nature un rôle important qui le place à part dans cette famille.

Les analogies du soufre, du sélénium et du tellure entre eux, sont encore plus évidentes : les acides sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique sont des acides faibles, et doués d'une odeur désagréable d'œufs ou de choux pourris. Ils sont très-vénéneux, s'enflamment au contact d'une bougie, et se dissolvent en petite quantité dans l'eau ; leur dissolution est décomposable par l'air avec formation d'eau et mise en liberté du métalloïde. Les séléniures et les tellurures sont isomorphes avec les sulfures ; on les rencontre constamment réunis dans la nature.

Le soufre, le sélénium et le tellure forment, en brûlant dans l'oxygène ou dans l'air, des acides sulfureux, sélénieux ou tellureux, composés d'un volume de vapeur du corps et de 2 volumes d'oxygène condensés en 2 volumes. Ces acides se transforment, en présence des oxydants et des bases énergiques, en acides sulfurique, séléinique ou tellurique, qui donnent des sels isomorphes.

Le tableau suivant montre que l'ordre dans lequel nous les avons rangés est justifié par l'ensemble de leurs propriétés ; l'équivalent augmente avec la densité, avec la fixité et avec la tendance à l'éclat métallique.

	OXYGÈNE, O.	SOUFRE, S.	SÉLÉNIUM, Se.	TELLURE, Te.
État physique à la température ordinaire.	Gaz incolore.	Solide jaune.	Solide brun rouge.	Solide gris métall.
Densité à l'état solide.	»	2.04	4.80	6.26
Densité de vapeur.	1.1056	2.22	5.6	8.93
Température de fusion.	»	115°	217°	350°
Point d'ébullition	»	440°	700°	rouge.
Équivalent en poids.	8	16	39.75	64.5
— en volume.	1 vol.	1 vol.	1 vol.	1 vol.

TROISIÈME FAMILLE

AZOTE. — PHOSPHORE. — ARSENIC.

504. Propriétés générales. — Ces corps ont pour caractère essentiel la propriété de former avec l'hydrogène des composés gazeux qui jouent le rôle de bases ou de corps neutres. Parmi ces composés, l'ammoniaque AzH_3 contient 6 volumes d'hydrogène et 2 volumes d'azote condensés en 4 volumes ; le phosphore et l'arséniure d'hydrogène, PhH_3 et AsH_3 , contiennent 6 volumes d'hydrogène et 1 volume de vapeur de phosphore ou d'arsenic, condensés en 4 volumes. L'ammoniaque est une base énergique ; le phosphore d'hydrogène est une base faible jouant le même rôle que l'ammoniaque vis-à-vis de l'acide iodhydrique (247) ; enfin, l'arséniure d'hydrogène est un corps neutre.

L'analogie du phosphore et de l'arsenic se traduit par l'isomorphisme

des phosphates et des arsénates, que l'on trouve constamment associés dans la nature. Quant à l'azote, il se sépare des deux autres corps du même groupe par plusieurs propriétés : ainsi sa densité correspond à 2 volumes, tandis que celles du phosphore et de l'arsenic correspondent à 1 volume. Pour expliquer cette anomalie, on est conduit à admettre, avec M. H. Sainte-Claire Deville, que l'azote combiné n'est pas représenté par le même volume que l'azote libre : il correspond à 1 volume dans les combinaisons, et double de volume en en sortant.

Le tableau suivant montre que dans cette famille comme dans les précédentes la densité, les points de fusion et d'ébullition, s'élèvent en même temps que l'équivalent et la tendance à prendre l'aspect métallique¹.

	AZOTE, Az.	PHOSPHORE, Ph.	ARSENIC, As.
État physique à la température ordinaire.	Gaz incolore.	Solide incolore.	Solide gris métallique.
Densité à l'état solide.	»	1.84	5.64
Densité à l'état gazeux	0.9713	4.52	10.4
Point de fusion.	»	44°,2	rouge sombre.
Point d'ébullition	»	290°	rouge sombre.
Équivalent en poids	14	31	75
— en volume	2 vol.	1 vol.	1 vol.

QUATRIÈME FAMILLE

.CARBONE. — BORE. — SILICIUM.

505. Propriétés générales. — Ces trois corps sont solides, peu fusibles et fixes à toutes les températures de nos fourneaux. Ils présentent les mêmes modifications moléculaires ; on les connaît à l'état amorphe et à l'état cristallin (système cubique). Facilement attaqués par les réactifs quand ils sont amorphes, ils deviennent presque inattaquables à l'état cristallin.

Le diamant est le plus dur de ces trois corps. Le bore adamantin vient ensuite, et enfin le silicium cristallisé ; ce dernier est fusible au rouge vif, les deux autres n'ont pas encore été fondus.

Le carbone, le bore et le silicium ne sont solubles que dans les métaux en fusion : ainsi, le carbone est soluble dans la fonte de fer ; le bore, dans l'aluminium ; le silicium, dans l'aluminium et dans le zinc.

L'analogie chimique du carbone et du silicium a été établie par M. Margnac. Il a prouvé que le fluorure de silicium forme, avec les fluorures de potassium ou de sodium, des fluorures doubles, isomorphes des fluorures doubles que l'étain ou le titane forment avec le potassium ou le

¹ A cette famille doivent se rattacher deux métaux : l'antimoine et le bismuth.

sodium. La formule de la silice est donc SiO^2 , et analogue à celle de l'acide stannique SnO^2 et de l'acide titanique TiO^2 , et par suite, à celle de l'acide carbonique CO^2 . Cette formule était déjà indiquée par la densité de vapeur du chlorure de silicium, qui ne rentre dans la loi de Gay-Lussac que si l'on prend pour formule SiCl^2 . Le protocarbure d'hydrogène C^2H^4 contient, comme le siliciure Si^2H^4 , le double de son volume d'hydrogène.

Malgré ces analogies, les propriétés du carbone et de ses composés, ainsi que son rôle dans la constitution des organes animaux et végétaux, en font un corps tout à fait à part dans cette famille, à laquelle se rattachent le *titane*, le *zirconium* et peut-être l'*étain*.

Le bore et le silicium ont entre eux de grandes analogies ; leurs acides oxygénés, acides borique et silicique, sont fixes, fusibles à haute température, et donnent avec les alcalis des matières *vitriifiables*.

Le fluor donne, avec le bore et le silicium, des composés fumant à l'air, décomposés par l'eau, et donnant avec les fluorures alcalins des fluorures doubles.

Dans cette famille, la densité diminue à mesure qu'augmentent l'équivalent et la tendance à prendre l'éclat métallique : c'est le contraire de ce que nous avons vu dans les familles précédentes.

	CARBONE, C.	BORE, Bo.	SILICIUM, Si.
État physique.	Cristallin, graphitoïde, amorphe.	Cristallin, amorphe.	Cristallin, graphitoïde, amorphe.
Densité à l'état cristallin . .	3.53	2.68	2.49
Équivalent.	6	11	14

506. Observation générale. — Nous venons de constater que le fluor, l'oxygène, l'azote et le carbone, placés chacun en tête d'une famille naturelle, présentent des propriétés exceptionnelles qui les éloignent à quelques égards des autres corps du même groupe. Ces propriétés exceptionnelles, qui nous ont forcé à placer l'hydrogène à part, expliquent le rôle spécial que ces corps jouent dans la nature. Ainsi le fluor paraît être l'agent qui a servi à minéraliser un grand nombre de substances minérales d'origine ignée. L'oxygène, l'azote, le carbone et l'hydrogène existent dans l'atmosphère soit à l'état libre, comme l'oxygène et l'azote, soit combinés deux à deux à l'état de vapeur d'eau, d'acide carbonique et d'ammoniaque. Ces corps entrent dans la constitution des matières organisées, qui toutes prennent naissance dans les organes des végétaux aux dépens des gaz de l'atmosphère, c'est-à-dire de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de l'ammoniaque. Leurs propriétés exceptionnelles sont donc en relation avec la constitution des êtres organisés, animaux et végétaux, qui vivent à la surface de la terre.

M É T A U X

CHAPITRE PREMIER

MÉTAUX. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — CLASSIFICATION. — ALLIAGES.

PROPRIÉTÉS DES MÉTAUX

507. Définition. — Les métaux sont des corps simples qui se distinguent des métalloïdes par l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques. Au point de vue chimique, ils sont caractérisés par ce fait qu'ils peuvent former, en se combinant à l'oxygène, un ou plusieurs composés basiques. Au point de vue physique, ils se distinguent généralement des métalloïdes par un éclat remarquable, appelé *éclat métallique*; ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

A l'état de poussière, les métaux perdent leur éclat : ainsi, le platine pulvérulent est une poudre noire, et le cuivre une poudre rouge terne ; ils perdent en même temps leur conductibilité ; mais ils reprennent ces propriétés dès qu'en soumettant cette poussière métallique à une forte compression on lui rend un peu de cohésion.

La distinction des corps en métalloïdes et en métaux, utile à conserver dans l'état actuel de nos connaissances, disparaîtra probablement quand on connaîtra mieux les propriétés chimiques de tous les métaux. On sait déjà que l'antimoine se place, par ses propriétés chimiques, à côté de l'arsenic et, par suite, du phosphore et de l'azote ; l'osmium se rangera probablement dans le même groupe. Le titane, le zirconium et l'étain se rangent à côté du silicium, et par suite à côté du bore et du carbone.

508. État naturel. Extraction. — Les métaux existent dans la nature à trois états différents.

1° A l'état *natif*, c'est-à-dire à l'état de liberté ; ce sont ceux qui ne se combinent que difficilement avec l'oxygène et les autres métalloïdes ; tels sont : l'or, le platine et quelquefois l'argent, le cuivre et le mercure ;

2° En combinaison avec le *soufre*, l'*arsenic*, le *chlore* ou un des métalloïdes analogues. Les sulfures d'argent, de cuivre, de mercure, de plomb et de zinc, sont les minerais dont on extrait ces métaux ; l'abondance des

sulfures dans la nature avait été remarquée par les alchimistes : aussi appelaient-ils le soufre le grand *minéralisateur* des métaux ;

3° A l'état d'*oxydes* libres ou combinés aux oxacides : c'est ainsi que l'étain et le fer existent à l'état d'oxydes libres, tandis que le potassium, le sodium, le calcium et tous les métaux très-oxydables, existent à l'état de sels : carbonates, sulfates, phosphates ou silicates.

Les procédés d'extraction seront décrits dans la Métallurgie. Nous pouvons cependant dire ici, d'une manière générale, que, si le minerai est un oxyde, on obtient le métal en calcinant cet oxyde avec du charbon ; si c'est un sulfure, on le grille d'abord pour se débarrasser du soufre et oxyder le métal, qu'on réduit ensuite par le charbon.

509. Propriétés physiques. — Les propriétés physiques des métaux sont importantes à connaître ; elles sont utilisées dans l'industrie.

Les métaux sont solides, à l'exception du mercure, qui est liquide aux températures ordinaires. Tous sont opaques quand on les prend sous une épaisseur suffisante. Réduits en feuilles, ils sont traversés par la lumière : une feuille d'or collée sur une lame de verre et placée devant l'œil laisse apercevoir les objets fortement éclairés ; la lumière qui traverse cette feuille est verte : c'est la couleur complémentaire de la lumière réfléchie par l'or.

COULEUR. — La plupart des métaux sont d'un blanc plus ou moins pur : l'argent est blanc jaunâtre ; le zinc, blanc bleuâtre ; le fer, blanc gris. Il y a cependant des métaux colorés, comme l'or et le cuivre. Les couleurs que nous connaissons aux métaux se modifient profondément quand la lumière a subi plusieurs réflexions successives à leur surface. Après dix réflexions, l'argent paraît d'un jaune pur ; le zinc, bleu indigo ; le fer, violet vif ; l'or, rouge ; le cuivre, rouge écarlate.

On voit apparaître cette couleur rouge de l'or, quand on regarde le fond d'un calice d'or, parce que la lumière s'y est réfléchie plusieurs fois.

On s'explique ces résultats, obtenus par Bénédic Prévost, en remarquant que la lumière qui tombe à la surface des corps est en partie absorbée, en partie réfléchie régulièrement, et en partie diffusée : or, ce qu'on doit nommer en général *couleur* d'un corps est la couleur constituée par la lumière diffusée. Après une seule réflexion, la quantité de lumière blanche réfléchie régulièrement prédomine sur la lumière diffusée et, par suite, la rend difficilement perceptible. Cette lumière blanche se décompose à son tour dans les réflexions successives, et la quantité diffusée augmentant sans cesse, la couleur apparaît de plus en plus pure.

DENSITÉ. — Tous les métaux, à l'exception du potassium, du sodium et du lithium, sont plus lourds que l'eau. Pour beaucoup d'entre eux, la densité augmente par le laminage ou le martelage : ainsi le platine fondu, qui a pour densité 21,15, peut, par un martelage prolongé, acquérir une densité égale à 21,5. (Tableau, p. 533.)

FUSION. — Tous les métaux sont susceptibles de fondre sous l'influence

de la chaleur. Quelques-uns, comme le platine, exigent la chaleur du chalumeau à gaz oxygène et à hydrogène; les autres fondent aux températures de nos fourneaux. (Tableau, p. 333.)

ÉBULLITION. — Tous les métaux ont pu être volatilisés; la volatilité de l'argent a été depuis longtemps constatée dans la fusion de ce métal pour la fabrication des monnaies. L'or, le cuivre et le plomb se vaporisent sensiblement dès qu'on les chauffe au-dessus de leur point de fusion. M. H. Sainte-Claire Deville a prouvé qu'il en est de même pour le platine. Cette volatilité des métaux est utilisée en métallurgie pour l'extraction du zinc, du mercure, du potassium et du sodium.

Le mercure bout à 350°, le cadmium à 860°, le potassium se vaporise au rouge, le zinc et le magnésium aux environs de 1040°.

CRISTALLISATION. — La plupart des métaux cristallisent dans le système cubique; cependant, l'antimoine et le bismuth donnent les rhombédres.

Un certain nombre de métaux se rencontrent quelquefois cristallisés dans la nature; tels sont: l'or, l'argent et le cuivre natifs. D'autres peuvent être obtenus cristallisés par fusion et par décantation: le bismuth et l'antimoine donnent de très-beaux cristaux. Le zinc et le cadmium cristallisent par sublimation.

On peut encore faire cristalliser un métal en décomposant lentement

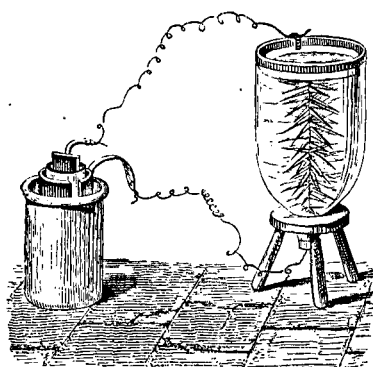


Fig. 251. — Production de l'étain cristallisé.

un des sels par un courant électrique: ainsi, en plongeant les deux pôles d'une pile faible dans une dissolution de chlorure d'étain, on voit, au bout de quelque temps, apparaître au pôle négatif de longues aiguilles d'étain métallique (fig. 251). On obtient une belle cristallisation de plomb, en suspendant par un fil de cuivre une lame de zinc dans une dissolution très-étendue d'acétate de plomb. Le métal se présente alors sous forme de lamelles brillantes rappelant l'aspect de feuilles de fougères; c'est l'*arbre de Saturne*.

CONDUCTIBILITÉ. — L'inégale conductibilité des métaux pour la chaleur (page 335) est importante à connaître pour certaines opérations: pour la distillation des liquides, par exemple; plus le métal d'un alambic est conducteur, plus il chauffe rapidement le liquide qu'il contient: aussi préfère-t-on le cuivre au fer, pour la construction des alambics, bien que son prix soit plus élevé.

L'inégale conductibilité pour l'électricité présente aussi un grand intérêt depuis l'extension de la télégraphie électrique; elle explique pour-

quoi on préfère le cuivre au fer chaque fois qu'on n'a pas besoin, d'une très-grande ténacité, comme pour les fils des sonneries électriques employées dans les appartements.

MALLÉABILITÉ. — On dit qu'un métal est *malléable* quand il se réduit en feuilles minces, sans se déchirer sous l'action du marteau ou du laminoir; l'or et l'argent sont excessivement *malléables*. Le bismuth et l'antimoine, se brisant sous le choc du marteau, sont des métaux *cassants*.

Pour laminier un métal, on le coule d'abord en plaques; ces plaques sont ensuite amincies à une extrémité, que l'on engage entre deux cylindres A (fig. 252), qui l'entraînent dans leur marche. Après chaque pas-

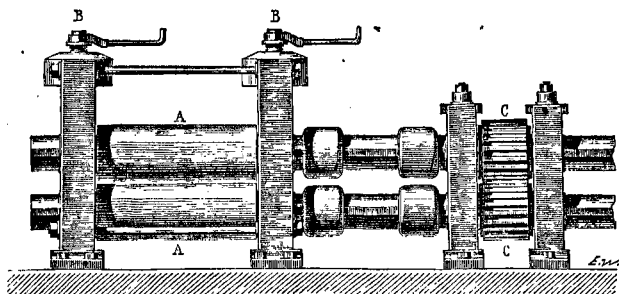


Fig. 252. — Laminoir.

sage, on diminue, à l'aide de vis B, B, la distance des cylindres A, A, et, par suite, on réduit de plus en plus l'épaisseur de la lame. C'est ainsi qu'on prépare dans l'industrie la tôle de fer, les feuilles de cuivre, de zinc et de plomb.

DUCTILITÉ. — Les métaux ductiles sont ceux qui se laissent facilement étirer en fils fins; l'or est le métal le plus ductile comme le plus malléable; mais l'ordre de ductilité n'est pas toujours le même que celui de la malléabilité: ainsi, le plomb, métal très-malléable, est très-peu ductile; cela tient à ce qu'ayant peu de ténacité il casse quand on le tire pour le faire passer à travers les trous de plus en plus fins de la *filière*.

La filière est une plaque d'acier fondu *ff* (fig. 253), percée d'une série de trous de diamètres de plus en plus petits, et placée au milieu d'une table ou *banc à tirer*. L'une des extrémités du fil vient, au sortir de la filière, s'enrouler sur une bobine B, mise en mouvement par un moteur quelconque; le fil une fois étiré est reporté sur un *dévidoir* A, d'où il repasse successivement par les différents trous de la filière.

C'est ainsi qu'on fabrique les cordes métalliques pour piano, les fils de fer pour treillage, les fils de laiton pour toiles métalliques, les fils d'or ou d'argent pour galons, épaulettes, etc.

Les métaux soumis au laminage ou à l'étirage finissent par *s'écrouir*, c'est-à-dire deviennent cassants, si on n'a pas la précaution de les re-

cuivre en les chauffant au rouge sombre, et en les laissant refroidir lentement. Les métaux une fois écrouis ne se laissent ni laminer ni étirer ; mais, quand on les a recuits, ils peuvent subir de nouveau l'action du laminoir ou de la filière.

TÉNACITÉ. — La ténacité des métaux est la résistance qu'ils opposent à la rupture. On mesure leur ténacité relative en suspendant à l'extrémité

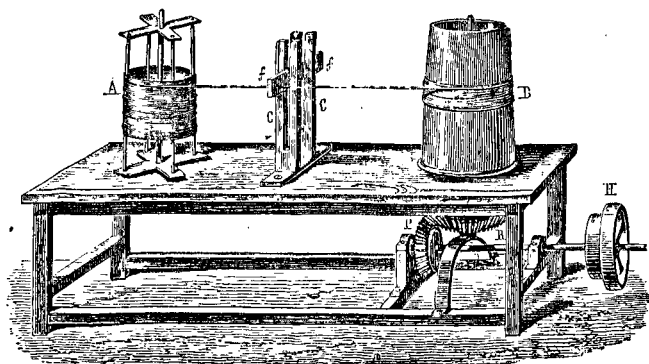


Fig. 255. — Banc à tirer.

de fils de même diamètre (2 millimètres, par exemple) des poids que l'on augmente jusqu'à ce que le fil se rompe. Le fer est le plus tenace des métaux, aussi est-il seul employé quand on a besoin d'une très-grande résistance. C'est ce qui nous explique pourquoi, dans nos grandes lignes télégraphiques, les fils suspendus dans l'air entre deux poteaux sont en fer plutôt qu'en cuivre. Ce dernier métal conduirait mieux l'électricité à égale épaisseur, mais il ne résisterait pas aux tractions qu'on est obligé de faire subir ; on obtient une conductibilité suffisante en augmentant le diamètre du fil de fer. Le prix peu élevé du fer est d'ailleurs encore un argument en faveur de ce dernier métal.

DURETÉ. — La dureté est la résistance que présentent les métaux quand on essaye de les rayer. Le manganèse raye l'acier trempé, tandis que le plomb peut être rayé par l'ongle.

CAPACITÉ CALORIFIQUE. — La capacité calorifique ou chaleur spécifique des métaux, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 kil. de ces corps pour élever leur température de 0° à 1°, est indispensable à connaître pour vérifier leur équivalent : Dulong et Petit ont, en effet, reconnu que *le produit de cette chaleur spécifique par l'équivalent est un nombre sensiblement constant et égal à 5,2 environ.*

Le tableau suivant résume les propriétés physiques les plus importantes

DENSITÉ.	TEMPÉRATURE DE FUSION.	CONDUCTIBILITÉ. (Wiedemann et Franz)	CAPACITÉ CALORIFIQUE.	MALLÉABILITÉ — Passage au laminoir.	DUCTILITÉ. — Passage à la filière.	TÉNACITÉ — Nombre de kilogram. nécessaire pour rompre un fil de 2 millimètres de diamètre.	DURETÉ.
Osmium 22,45	Mercurc -59° 0	Argent 1000	Aluminium 0,2181	Or	Or	Cobalt 452 ⁿ	Chrome, raye le verre.
Iridium 22,58	Potassium 62° 5	Argent 756	Potassium 0,1696	Argent	Argent	Nickel 520 ⁿ	
Platine 21,5	Sodium 95° 6	Cuivre 532	Calcium 0,1686	Platine	Platine	Fer 250 ⁿ	rayés par le verre.
Or forgé 19,55	Lithium 180° 0	Laiton 236	Fer 0,1438	Aluminium	Aluminium	Cuivre 457 ⁿ	
— fondu 19,25	Etain 228° 0	Zinc 190	Nickel 0,1086	Fer	Fer	Platine 423 ⁿ	le verre.
Mercurc solide 14,40	Bismuth 264° 0	Etain 145	Cobalt 0,1070	Nickel	Nickel	Argent 88 ⁿ	
— liquide 13,60	Plomb 325° 0	Fer 119	Zinc 0,0956	Cuivre	Cuivre	Or 68 ⁿ	rayés par le carbonate de chaux.
Palladium 12,0	Cadmium 560° 0	Plomb 85	Cuivre 0,0951	Zinc	Zinc	Platine 50 ⁿ	
Plomb 11,55	Zinc 410° 0	Platine 84	Ruthénium 0,0611	Etain	Etain	Or 10 ⁿ	rayés par le carbonate de chaux.
Argent fondu. 10,44	Antimoine 450° 0	Bismuth 48	Palladium 0,0595	Plomb	Plomb	Platine 40 ⁿ	
Bismuth — 9,8	Aluminium vers. 750° 0	—	Indium 0,0574	—	—	Or	rayés par l'ongle.
Cobalt 8,8	Argent vêts. 1,000°	—	Cadmium 0,0567	—	—	Argent	
Cuivre 8,79	Cuivre 1,250°	—	Etain 0,0562	—	—	Bismuth	mous comme la cire.
Cadmium 8,60	Fonte 1,250°	—	Argent 0,0570	—	—	Cadmium	
Fer en barre. 7,79	Fer doux 1,500°	Pour l'électricité.	Antimoine 0,0508	—	—	Etain	Potassium } Sodium } Mercure liquide.
Fer fondu. 7,21	Nickel 1,500°	Argent 1000	Mercurc 0,0535	—	—	Plomb, rayé par l'ongle.	
Etain fondu. 7,24	Cobalt 1,500°	Cuivre 755	Or 0,0524	—	—		
Manganèse 7,20	Platine 2,000°	Or 585	Platine 0,0524	—	—		
Chrome 7,10	Iridium 2,500°	Zinc 240	Plomb 0,0514	—	—		
Zinc fondu. 6,86	Laiton 215	Etain 226	—	—	—		
Gallium 4,7	Fer 150	Laiton 155	—	—	—		
Aluminium 2,56	Plomb 107	Platine 103	—	—	—		
Sodium 0,97	Platine 103	Bismuth 49	—	—	—		
Potassium 0,86	—	—	—	—	—		
Lithium 0,59	—	—	—	—	—		

510. Propriétés chimiques. — Les métaux peuvent se combiner soit entre eux, soit avec les métalloïdes. Le potassium, le sodium et les métaux analogues sont facilement attaqués par les métalloïdes, tandis que l'or et le platine sont remarquables par leur inaltérabilité.

La plupart des métaux se combinent directement avec le phosphore, l'arsenic, le soufre et le chlore. Il n'en est, au contraire, qu'un très-petit nombre qui s'unissent avec l'azote ou le carbone.

Nous étudierons en particulier l'action de l'oxygène, du soufre et du chlore sur les métaux.

511. Action de l'oxygène et de l'air secs. — L'action de l'air sec sur les métaux est la même que celle de l'oxygène; elle n'en diffère que par son intensité, qui est moindre.

Le potassium seul peut s'oxyder dans l'oxygène sec à la température ordinaire. Tous les autres métaux, à l'exception de l'or et du platine, s'oxydent à une température plus ou moins élevée, dans l'oxygène ou dans l'air secs; le mercure s'oxyde vers 350° , le cuivre au rouge sombre.

L'oxydation se fait souvent avec dégagement de chaleur et de lumière, comme dans le cas du zinc, qui, fortement chauffé dans un creuset ouvert, brûle avec une belle flamme d'un blanc bleuâtre.

La facilité avec laquelle s'effectue la combinaison dépend de l'état de

division du métal : ainsi, le fer en lame ou même en fils minces a besoin d'être porté au rouge en quelques-uns de ses points, pour brûler dans l'oxygène (*fig. 254*), tandis que le fer pulvérulent (fer pyrophorique), provenant de la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène (37), produit une pluie de feu dès qu'on le projette à la température ordinaire, dans l'oxygène ou dans l'air.



Fig. 254. — Combustion du fer dans l'oxygène.

Quand on verse lentement, d'une grande hauteur sur le sol, l'antimoine fondu et fortement chauffé, il rejaillit en une infinité de petites gouttelettes incandescentes, qui brûlent avec un grand éclat, en produisant d'épaisses

fumées d'oxyde d'antimoine.

La combustion d'un métal n'est d'ailleurs complète qu'autant qu'il est toujours au contact de l'oxygène. Une spirale de fer peut brûler tout entière dans l'oxygène, parce que l'oxyde fusible se détache peu à peu, et, en tombant, laisse à nu le fer porté au rouge. L'antimoine, qui est fixe, doit à la volatilité de son oxyde la faculté de brûler d'une manière complète. Le zinc doit la même faculté à sa propre volatilité; sa vapeur brûle avec une flamme à laquelle la présence de l'oxyde de zinc incandescent donne un très-remarquable éclat.

512. Action de l'oxygène et de l'air humides. Influence des

acides. — A la température ordinaire, l'oxygène humide n'agit que sur les métaux qui décomposent l'eau à froid, c'est-à-dire sur les métaux alcalins et alcalino-terreux, comme le sodium et le magnésium. Mais, si l'on fait intervenir un acide, même très-faible ou très-dilué, tous les métaux, à l'exception de ceux de la dernière section, s'oxydent, et la base qui se forme s'unit à l'acide: c'est ainsi que le cuivre, humecté d'acide acétique très-étendu, absorbe facilement l'oxygène de l'air et produit de l'acétate d'oxyde de cuivre. Tout le monde a remarqué avec quelle rapidité s'altère la lame d'acier d'un couteau, avec lequel on a coupé un fruit acide.

L'air humide, contenant de l'acide carbonique, se conduit comme l'oxygène en présence des acides: aussi le fer, le zinc, le cuivre et le plomb, perdent-ils rapidement leur éclat dans l'air ordinaire.

Souvent l'altération n'est que superficielle, comme avec le zinc, le cuivre ou le plomb, parce que ces métaux se recouvrent d'une couche *imperméable* d'hydrocarbonate de zinc, de cuivre ou de plomb. Le reste du métal se trouve ainsi abrité contre l'action de l'air.

L'altération est, au contraire, profonde, si l'oxyde qui se forme est poreux: c'est ainsi que le fer, exposé à l'air humide, se transforme lentement, mais complètement, en rouille. Dans ce cas, l'oxydation résulte de ce que le fer décompose l'eau en présence de l'acide carbonique dissous dans l'eau, comme en présence des autres acides faibles; il en résulte de l'hydrogène et du carbonate de protoxyde de fer. Ce dernier, au contact de l'air, dissous dans l'eau, se transforme en hydrate de sesquioxyde de fer et en acide carbonique. L'altération du fer ne se produit dans les premiers moments qu'avec une extrême lenteur, mais, une fois la première tache de rouille formée, l'oxydation marche rapidement; quant à l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau, il s'en dégage une partie à l'état libre, tandis que l'autre se combine avec l'azote dissous dans l'eau, pour former de l'ammoniaque. On peut constater facilement la présence de l'ammoniaque dans les taches de rouille, en les chauffant après les avoir humectées avec une dissolution de potasse; le gaz ammoniac se dégage alors, en répandant une odeur caractéristique.

L'air agit donc sur le fer et sur tous les métaux des cinq premières sections, à la fois par son oxygène, sa vapeur d'eau et son acide carbonique. Ces trois influences sont d'ailleurs nécessaires, car, si on élimine, par exemple, l'acide carbonique, il n'y a plus d'oxydation: le fer se conserve intact dans une dissolution alcaline, même aérée.

513. Moyens de prévenir l'oxydation. — Les nombreuses applications dans lesquelles les métaux, et surtout le fer, se trouvent en contact avec l'air, ont fait de tout temps chercher les moyens de les préserver de l'oxydation. C'est dans ce but qu'on recouvre de plusieurs couches de peinture les grilles des jardins et les ferrures de toute espèce de nos appartements. C'est pour arriver à un résultat analogue qu'on a imaginé

de recouvrir d'émail le fer battu et la fonte dont sont formés beaucoup d'ustensiles de ménage, qui peuvent alors résister, non-seulement à l'action de l'air, mais à celle des acides.

Ces procédés ne sont pas applicables aux lames ou aux fils de fer qui doivent rester flexibles pour servir à différents usages. On recouvre alors le fer d'un métal moins oxydable, comme l'étain ou le zinc. Le fer recouvert d'étain est appelé communément *fer-blanc* ou *fer étamé*; le fer recouvert de zinc s'appelle *fer galvanisé*.

Le choix du métal protecteur n'est pas indifférent. Ainsi, le fer est bien protégé par l'étain, quand il n'est mis à nu en aucun de ses points; mais, dès qu'en coupant une lame de fer-blanc on a mis quelques points du fer en contact avec l'air, on voit ce métal s'altérer rapidement, parce qu'il forme, avec l'étain, une pile dans laquelle il est l'élément électro-positif; de sorte que l'étain, au lieu de continuer à protéger le fer, devient dans ce cas une cause d'altération rapide. Le zinc, qui est électro-positif par rapport au fer, protège plus efficacement ce métal, car, si celui-ci

vient à être mis à nu en quelque point, il tend bien encore à se former une pile, mais le fer, électro-négatif par rapport au zinc, reste inaltéré; quant à ce dernier, comme il donne naissance, en s'oxydant, une couche d'hydrocarbonate de zinc imperméable, son oxydation s'arrête promptement.

Des plaques de tôle, protégées par une mince couche de plomb, sont depuis quelque temps essayées pour la couverture des toits, où elles paraissent remplacer avantageusement le zinc. Ce dernier métal est altérable par les eaux pluviales, qui contiennent à la fois de l'oxygène qui oxyde le zinc, et de l'ammoniaque qui dissout l'oxyde formé.

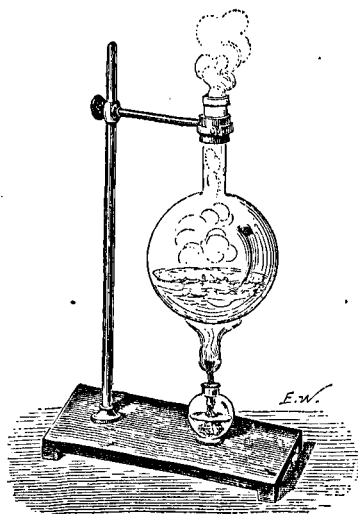


Fig. 253. — Combustion du cuivre dans le soufre.

Depuis quelques années, on protège contre l'oxydation les candélabres employés pour l'éclairage, et les fontaines qui ornent les places publiques, en recouvrant la fonte dont ils sont formés par un dépôt de cuivre obtenu dans la décomposition galvanique des sels de cuivre.

514. Action du soufre sec. — Le soufre sec n'agit sur aucun métal à la température ordinaire; à une température élevée, il s'unit avec presque tous les métaux. Cette combinaison est souvent accompagnée d'un grand

dégagement de chaleur et de lumière : le cuivre en tournure projeté dans un ballon (*fig. 235*) où l'on chauffe du soufre en ébullition y brûle avec incandescence. — De la limaille de fer brûle dans la vapeur de soufre avec le même éclat que dans l'oxygène.

Quelques métaux cependant, comme l'aluminium, l'or et le platine, sont inattaquables par le soufre, même aux températures élevées.

515. Action du soufre en présence de l'eau. — Nous avons constaté que la présence d'une petite quantité d'eau favorise l'action de l'oxygène; elle favorise également celle du soufre. C'est ce que l'on démontre par l'expérience suivante : on introduit dans un flacon un mélange de deux parties de soufre en fleur et d'une partie de limaille de fer; après l'avoir humecté avec un peu d'eau, on l'abandonne à lui-même. Bientôt la combinaison du soufre et du fer commence; elle s'effectue lentement d'abord, mais la chaleur, dégagée par cette combinaison, active la transformation du mélange en sulfure de fer noir, et détermine la vaporisation de l'eau, qui s'échappe en fumée abondante par le goulot du flacon. Cette expérience, faite autrefois par Léméri sur de grandes quantités de matières enfouies dans le sol, lui servait à expliquer les éruptions de volcans : aussi la connaît-on sous le nom de *volcan de Léméri*.

516. Action du chlore. — Tous les métaux sont attaqués par le chlore. La combinaison se fait d'ordinaire à froid; souvent elle est accompagnée de chaleur et de lumière : c'est ce qui arrive quand on projette de l'antimoine en poudre dans un flacon plein de chlore.

L'action est seulement superficielle, lorsque le chlorure peut former à la surface du métal une couche imperméable. Tel est le cas du cuivre à froid; mais, si l'on plonge dans un flacon de chlore (*fig. 236*) une spirale de cuivre préalablement chauffée, la combustion est complète : le chlorure, étant très-fusible, coule, et laisse constamment le métal à nu. La réaction est également complète, si le métal peut, comme l'étain, former un chlorure volatil.

Le chlore dissous attaque rapidement les métaux dont les chlorures sont solubles : ainsi une feuille d'or disparaît très-rapidement dans une dissolution de chlore.

Quant à l'action des acides, elle sera développée dans l'étude de chaque métal; nous indiquerons seulement d'une manière générale l'action des acides les plus importants, tels que l'acide azotique et l'acide sulfurique.

Le fer, le zinc, le cuivre et le plomb se dissolvent facilement dans l'acide azotique : la gravure à l'eau-forte (199) repose sur l'attaque de l'acide azotique par le cuivre. Le bismuth, le mercure et l'argent, dissous dans

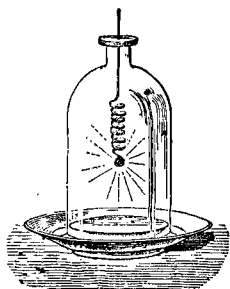


Fig. 236. — Combustion dans le chlore d'une spirale de cuivre chauffée.

l'acide azotique concentré, forment des sels utilisés en médecine.

Le fer et le zinc décomposent l'acide sulfurique étendu en dégageant de l'hydrogène; d'autres métaux, comme le cuivre et le mercure, ne décomposent que l'acide concentré et dégagent de l'acide sulfureux (268).

CLASSIFICATION DES MÉTAUX.

517. Classification des métaux. — On a vainement essayé jusqu'ici de trouver pour les métaux une classification naturelle analogue à celle que M. Dumas a établie pour les métalloïdes. Le problème ne pourra être résolu d'une manière complète que le jour où l'on connaîtra parfaitement les propriétés des métaux appelés métaux rares, et qui sont en général intermédiaires entre les métaux communs. La classification actuellement adoptée est due à Thénard; c'est une classification artificielle, fondée sur l'action des métaux sur l'oxygène libre ou combiné. Si elle n'est pas complètement satisfaisante au point de vue théorique, elle a du moins le mérite de grouper les corps d'après leurs propriétés les plus importantes, pour les applications pratiques journalières.

L'action des métaux sur l'oxygène est appréciée par trois procédés :

1° Par l'action que les métaux exercent aux différentes températures sur l'oxygène et sur l'air. Cette action varie beaucoup avec la nature du métal: ainsi, tandis que le potassium et le sodium sont tellement oxydables à l'air ordinaire, qu'on ne peut les conserver que dans l'huile de naphte (composée de carbone et d'hydrogène), nous voyons l'or et le platine résister à l'oxydation à toutes les températures.

Les autres métaux s'oxydent lentement à l'air humide, rapidement aux températures élevées.

2° Par la facilité plus ou moins grande avec laquelle la chaleur décompose les oxydes une fois formés. Ceux des métaux nobles sont décomposables à une température peu élevée, tandis que ceux des autres métaux sont tous irréductibles par la chaleur.

3° Par l'action que les métaux exercent aux différentes températures sur un même oxyde :

l'eau. — On les fait agir soit sur l'eau seule, soit sur l'eau en présence des acides ou des bases.

Le potassium ou le sodium introduits à la température ordinaire, sous une éprouvette (fig. 237) contenant à la partie supérieure un peu d'eau, et reposant sur le mercure, décomposent l'eau, s'emparent de son oxygène et mettent en liberté du gaz hydrogène, qu'on peut enflammer en

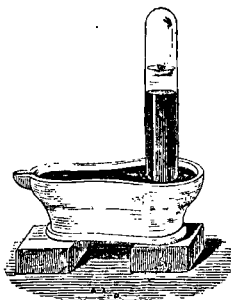


Fig. 237. — Décomposition de l'eau à froid par le potassium.

retournant l'éprouvette et présentant à son orifice une bougie allumée.

Le fer et le zinc décomposent l'eau au rouge sombre, ainsi qu'on le reconnaît en faisant passer l'eau en vapeur sur le métal contenu dans un tube de porcelaine chauffé par un fourneau à réverbère (fig. 258).

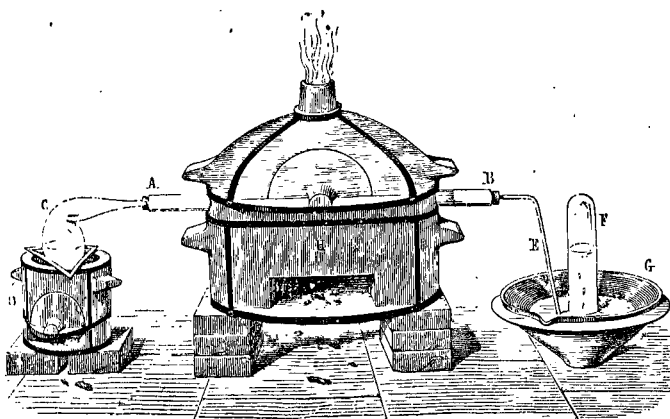


Fig. 258. — Décomposition de la vapeur d'eau par les métaux chauffés au rouge.

Ces métaux ne décomposent l'eau à froid qu'en présence d'un acide énergique; il se produit alors de l'hydrogène (H_2), et un oxyde qui, s'unissant à l'excès d'acide, forme un sel.

L'étain et l'antimoine ne décomposent l'eau qu'au rouge vif. Cependant, en présence d'une base énergique, ils peuvent décomposer l'eau à 100° : ils se transforment en acides susceptibles de s'unir à la base.

Le cuivre et le plomb ne décomposent la vapeur d'eau qu'au rouge blanc; ils ne réagissent jamais à une température inférieure, même en présence des acides ou des bases. Quant aux métaux nobles, ils ne s'emparent de l'oxygène de l'eau à aucune température.

Le tableau ci-joint présente la classification de Thénard, modifiée par M. Regnault. Il est des métaux qui n'y trouvent que très-difficilement leur place: tel est l'aluminium. Ce métal, ne s'oxydant pas aux températures élevées, et ne décomposant l'eau que très-faiblement au rouge blanc, se rapproche ainsi des métaux nobles, mais il s'en éloigne par la grande résistance de son oxyde à l'action de la chaleur et des agents réducteurs. Ne sachant où le placer, nous le laissons, ainsi que plusieurs métaux dont les propriétés sont peu connues, dans la deuxième section, où les a placés Thénard, jusqu'à ce qu'une étude plus complète ait permis aux chimistes de se mettre d'accord sur une nouvelle classification des métaux.

<p>PREMIÈRE SECTION.</p> <p>Métaux décomposant l'eau à <i>froid</i>. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur. Ces métaux seraient, dans une classification naturelle, partagés en deux groupes: les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux.</p>	<p>POTASSIUM. SODIUM. LITHIUM. CÆSIUM. RUBIDIUM. THALLIUM. — BARYUM. STRONTIUM. CALCIUM.</p>	<p>DEUXIÈME SECTION.</p> <p>Métaux décomposant l'eau <i>au-dessus</i> de 50°. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur.</p>	<p>Métaux décomposant l'eau <i>au rouge sombre</i>, ou à <i>froid</i> en présence des acides. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur.</p>	<p>TROISIÈME SECTION.</p> <p>Métaux décomposant l'eau <i>au rouge vif</i>, ou à 100° en présence des bases énergiques, ils forment des acides. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur.</p>	<p>QUATRIÈME SECTION.</p> <p>Métaux décomposant l'eau <i>qu'au rouge blanc</i>. Ils s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées; leurs oxydes sont irréductibles par la chaleur.</p>	<p>SIXIÈME SECTION.</p> <p>Métaux ne décomposant l'eau à aucune température pour s'emparer de l'oxygène. Les quatre premiers s'oxydent dans l'air sec aux températures élevées, les quatre derniers ne s'oxydent à aucune température. Les oxydes de tous ces métaux se décomposent sous l'influence de la chaleur.</p>
		<p>FER. ZINC. NICKEL. COBALT. VANADIUM. CHROME. CADMIUM. INDIUM. URANIUM.</p>	<p>MAGNÉSIUM. MANGANÈSE. — Métaux laissés dans cette section par suite de l'impossibilité où l'on est actuellement de les classer. ALUMINIUM. YTHRIUM. GLAUCINIUM. ERBIUM. CERIUM. TERBIUM. LANTHANE. THORIUM. DYME. ZIRCONIUM.</p>	<p>TCUNGSTÈNE. MOLYBDÈNE. OSMIUM. TANTALE. TITANE. ÉTAIN. ANTIMOINE. NIOBIUM. ILMÉNium.</p>	<p>CUIVRE. PLOMB. BISMUTH.</p>	<p>MERCURE. PALLADIUM. RHODIUM. RUTHÉNIUM. — ARGENT. OR. PLATINE. IRIDIUM.</p>

ALLIAGES

518. Utilité des alliages. — Les alliages sont, pour l'industrie, comme de véritables métaux possédant des propriétés spéciales, différentes de celles des éléments qui les constituent. Ils sont d'autant plus précieux qu'un très-petit nombre de métaux satisfont aux conditions de dureté, de fusibilité ou de malléabilité, exigées pour la plupart des applications industrielles. Les seuls métaux employés à l'état isolé sont :

Le Fer.	Le Plomb.
Le Zinc.	L'Aluminium.
L'Étain.	Le Mercure.
Le Cuivre.	Le Platine.

Les autres ont besoin d'avoir leurs propriétés modifiées par l'addition d'une certaine quantité d'un métal différent. C'est ainsi que l'or et l'argent, à l'état de pureté, sont trop mous pour servir à la fabrication des monnaies : les empreintes s'usent trop vite. On leur donne de la dureté en les unissant à une petite quantité de cuivre. L'antimoine et le bismuth sont au contraire trop cassants ; on corrige cette propriété par l'addition d'un métal malléable comme le plomb : quatre parties de plomb et une partie d'antimoine donnent un alliage très-fusible, très-dur et très-résistant ; on l'emploie pour les *caractères d'imprimerie*.

Ces caractères s'obtiennent par fusion, ils prennent avec une grande netteté l'empreinte des moules, et sont assez durs pour résister à l'action de la presse sans s'écraser ou se briser. Aucun métal ne réunit toutes ces conditions à la fois : le fer et le cuivre ne sont pas assez fusibles ; il en est de même de l'or, de l'argent et du platine, dont le prix est d'ailleurs trop élevé ; le zinc, l'antimoine et le bismuth sont trop cassants ; le plomb et l'étain sont trop mous.

519. Préparation. — Pour obtenir les alliages, on fond ensemble, dans un creuset de terre (*fig. 239*), les métaux que l'on veut allier, en ayant soin de recouvrir la masse avec de la poussière de charbon, pour éviter toute oxydation. Si l'un des métaux est volatil, on ne l'ajoute qu'au moment où l'autre métal est déjà en fusion ; dans ce cas, on en met un petit excès pour prévenir la perte due à la volatilisation.

Lorsqu'on opère sur de grandes masses, pour couler des pièces considérables, comme des canons, des hélices de navire ou des statues, la fusion se fait dans un four à réverbère (*fig. 240*). L'alliage est ensuite versé dans de grandes poches en fer, suspendues à une grue tournante qui permet de porter la masse fondue dans les différentes parties de l'atelier où les moules sont préparés.

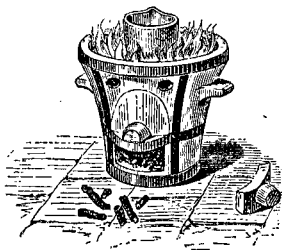


Fig. 239. — Préparation d'un alliage au creuset.

520. Constitution des alliages. — L'or et l'argent se dissolvent en toute proportion dans le mercure, comme le sucre dans l'eau ; le plomb et le bismuth disparaissent dans l'étain en fusion, et l'alliage coulé dans un moule qui le refroidit brusquement, forme un corps en apparence homogène. Il semblerait résulter de là que les alliages ne sont

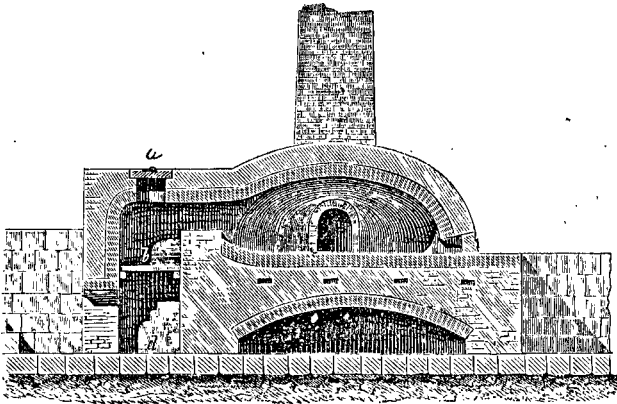


Fig. 240. — Préparation des alliages (bronze des canons) au four à réverbère.

que de simples mélanges de métaux ; mais un examen plus approfondi ne tarde pas à faire reconnaître que ce sont de véritables combinaisons en proportions définies, dissoutes dans un excès de l'un des métaux.

En effet, si dans du mercure légèrement chauffé on plonge un fragment de potassium, ce métal s'y dissout avec un bruit analogue à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau ; il y a dégagement de chaleur (54,200 cal. pour 1 équiv. de potassium), et l'alliage refroidi et débarrassé de l'excès de mercure se présente sous forme de cristaux ; leur composition correspond à la formule $Hg^{24}K$: cet alliage présente donc, dans sa production et dans sa composition, tous les caractères d'un composé défini.

L'antimoine et le potassium, chauffés dans une cloche courbe pleine d'azote, se combinent aussi avec dégagement de chaleur et de lumière.

Si le dégagement de chaleur n'est pas toujours sensible au moment où se produit l'alliage, cela tient à deux causes :

1° Les métaux bons conducteurs dispersent cette chaleur en tous sens, et par suite empêchent l'élévation de température au point où se fait la combinaison ; le métal agit ici comme les toiles métalliques qui, placées dans une flamme, la refroidissent assez pour arrêter la combustion.

2° Au moment de la combinaison, l'un des métaux, passant de l'état solide à l'état liquide, absorbe de la chaleur (chaleur de fusion). — On peut même prévoir que, si la chaleur de fusion est plus forte que la chaleur de combinaison, il y aura abaissement de température. C'est ce

qui arrive pour l'argent, qui, en se dissolvant dans le mercure, le refroidit. Le plomb, l'antimoine et le bismuth, en s'alliant au mercure, peuvent abaisser la température à -16° .³

La forme cristalline des alliages se montre très-nettement quand on prend des précautions convenables : ainsi, l'or paraît se dissoudre en toute proportion dans le mercure, mais, si l'on met le liquide ainsi obtenu dans une peau de chamois, et que par pression on force l'excès de mercure à filtrer, il reste dans le nouet un alliage cristallisé, contenant un équiv. de mercure pour 2 équiv. d'or. On tire parti de cette propriété pour réunir les très-petites paillettes d'or disséminées dans les sables aurifères.

521. Liquation. — Le phénomène de la *liquation* met parfaitement en évidence la constitution des alliages. Si on laisse refroidir très-lentement un alliage fondu, on peut constater, à l'aide d'un thermomètre plongé dans le liquide, que la température, après s'être d'abord abaissée d'une manière continue, reste quelque temps stationnaire; au même moment, une partie du liquide, en se solidifiant, donne un alliage bien défini et cristallisé. Si on l'enlève quand la température recommence à s'abaisser, on peut, au bout de quelque temps, constater un nouvel arrêt, correspondant à la solidification d'un nouvel alliage défini. L'alliage fondu, et en apparence homogène, se sépare donc, à une température voisine de celle de sa solidification, en plusieurs alliages en proportions définies, qui étaient dissous dans un excès de l'un des métaux.

Ce phénomène constitue la *liquation*; il se produit lors de la coulée des canons de bronze. Aussi est-on obligé de donner au moule une hauteur beaucoup plus grande que celle du canon. La partie supérieure (*masselotte*) doit être enlevée; elle sert dans une nouvelle fusion.

On observe encore une liquation, quand on chauffe à une température très-peu inférieure à son point de fusion un alliage solide, en apparence homogène, obtenu en soumettant à un refroidissement brusque un mélange liquide de métaux fondus en proportion quelconque. On voit se séparer du solide un premier alliage défini, dès que la température est assez élevée pour que le composé le plus fusible puisse fondre et couler; si l'on continue à chauffer lentement, on obtient de nouveaux alliages définis, qui se séparent successivement de la masse, et il ne reste à la fin qu'une espèce d'éponge formée par le corps le moins fusible.

C'est ce qui s'est produit d'une manière inattendue quand on a voulu employer les *plaques de sûreté*, pour les soupapes des chaudières à vapeur. En se fondant sur ce que deux métaux, unis en proportions différentes, donnent des alliages inégalement fusibles, on avait espéré pouvoir faire des alliages susceptibles de fondre à telle température fixe que l'on voudrait. Des rondelles de ces alliages, placées sous la soupape d'une chaudière à vapeur, devaient fondre juste au moment où la vapeur trop fortement chauffée acquérait une force élastique dangereuse; leur fusion aurait averti qu'on avait dépassé une température déterminée.

Mais on reconnut bientôt qu'avant d'arriver à cette température l'alliage s'était subdivisé en plusieurs autres, dont les plus fusibles, en s'écoulant, déterminaient des fuites, et dont les moins fusibles résistaient à une température supérieure à celle qu'on se proposait de ne pas dépasser.

Le phénomène de la liquation est utilisé en métallurgie pour retirer l'argent qui se trouve en petite quantité dans le plomb (1016) et le cuivre (1044).

522. Propriétés physiques. — Les alliages sont opaques, doués de l'éclat métallique, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. La plupart sont blancs : ils sont colorés quand ils contiennent une assez grande quantité d'un métal coloré, comme l'or et le cuivre.

Les alliages étant des combinaisons définies doivent avoir un certain

nombre de propriétés physiques et chimiques, distinctes de celles des éléments qui les constituent ; un examen rapide va le prouver ; c'est d'ailleurs ce qui fait l'importance des alliages dans l'industrie.

DENSITÉ. — Si un alliage était un simple mélange, sa densité s'obtiendrait

par la relation : $D = \frac{(m + m') d d'}{m d' + m' d}$, D, d, d'

représentant les densités de l'alliage et des métaux, m et m' les poids des métaux qui entrent dans la composition de cet alliage. En général, la densité d'un alliage est différente de la densité qu'on obtiendrait par ce calcul.

Lorsque la combinaison se fait avec dégagement de chaleur, l'alliage qui en résulte a une densité supérieure à celle que donnerait la formule : il y a donc contraction. C'est ce qui se produit dans la combinaison du cuivre et

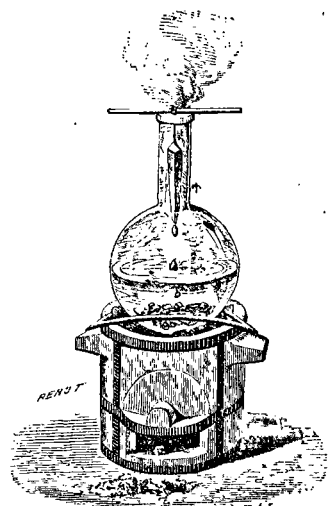


Fig. 241. — Fusion de l'alliage de Darcet dans la vapeur d'eau.

de l'étain, ou du cuivre et du zinc. Il y a, au contraire, dilatation, quand les métaux qui se combinent ne dégagent pas de chaleur appréciable, comme dans les alliages d'argent et de cuivre.

FUSIBILITÉ. — Les alliages sont toujours plus fusibles que le moins fusible des métaux qui les composent. Quelques-uns même fondent à une température plus basse que le plus fusible de ces métaux : ainsi, l'alliage de Darcet (fig. 241), formé de 8 parties de bismuth, 5 parties de plomb, 5 parties d'étain, fond à 94°,5, tandis que le plomb ne fond qu'à 355°, le bismuth à 264° et l'étain à 228°.

En général, le mercure, l'étain et le bismuth, donnent de la fusibilité aux alliages dans lesquels ils entrent.

DURETÉ. — TÉNACITÉ. — DUCTILITÉ. — MALLÉABILITÉ. — Les alliages sont en général plus durs que les métaux dont ils sont formés; l'alliage de cuivre et d'argent, employé à la fabrication des monnaies, est plus dur que chacun de ces métaux séparés. En revanche, la ténacité, la ductilité et la malléabilité sont généralement moindres. L'or, le plus ductile, le plus malléable des métaux, devient dur et cassant (*aigre*), quand on l'allie à l'antimoine ou au plomb. Le cuivre perd également sa ductilité en s'unissant à l'étain. — Les alliages de cuivre et d'étain augmentent de densité par la trempe comme par le martelage à froid.

L'alliage des tam-tams (20 grammes d'étain pour 80 de cuivre), cassant au rouge vif et à froid, est malléable, comme le fer, au rouge sombre (MM. Riche et Champion): cela permet de fabriquer en France des tam-tams aussi bons que ceux qui nous viennent de Chine.

523. Propriétés chimiques. — **CHALEUR.** — La chaleur décompose les alliages qui contiennent un métal volatil. Cette propriété est utilisée dans la métallurgie de l'or et dans celle de l'argent. Pour séparer le métal pulvérulent des matières étrangères avec lesquelles il est mêlé, on le met d'abord en contact avec du mercure qui l'absorbe; on extrait ensuite l'excès du mercure par filtration à travers une peau de chamois, et on chauffe (*fig. 242*) l'alliage ainsi préparé; le mercure se volatilise et le métal reste pur.

OXYGÈNE. — Les alliages sont, en général, moins oxydables que les métaux qui les constituent; cependant, lorsque l'un d'eux est très-électro-négatif par rapport à l'autre, et que, par suite de l'oxydation, l'un d'eux peut passer à l'état d'acide et l'autre à l'état de base, l'altération au contact de l'air est plus rapide que si les métaux étaient isolés. Cela nous explique pourquoi les alliages d'étain et de plomb, ou d'antimoine et de potassium, légèrement chauffés, brûlent avec incandescence. C'est encore pour la même raison que l'alliage de Cook ($SbZn^5$), formé de 1 équiv. d'antimoine et de 3 équiv. de zinc, cristallisé en prismes droits à base rhombe, décompose l'eau à 100° , tandis que les métaux séparés ne la décomposent qu'au rouge.

524. Principaux alliages usuels. — Le cuivre est l'un des métaux qui entrent dans le plus d'alliages; les composés qu'il forme sont constamment utilisés. En combinaison avec les métaux précieux, il leur donne de la dureté, et par conséquent leur permet de conserver toute la finesse des empreintes; il n'altère pas leur couleur et leur éclat.

Avec l'aluminium, il donne un bronze très-dur et très-malléable d'un beau jaune d'or, que sa dureté fait employer pour des coussinets de

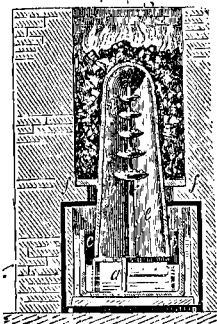


Fig. 242.— Séparation de l'argent et du mercure (chandelier de Freiberg).

machines, et que sa belle couleur a permis d'utiliser dans l'orfèvrerie (boîtes et chaînes de montre, flambeaux, couverts de table, etc.).

Les bronzes, formés par le cuivre et l'étain, mettent en évidence l'influence des proportions relatives des deux métaux sur les propriétés de l'alliage. Ainsi, le bronze des canons, qui contient 10 parties d'étain pour 90 parties de cuivre, est remarquable par sa ténacité. Le bronze des tam-tams et des cloches ne diffère du premier que par une plus forte proportion d'étain (20 d'étain pour 80 de cuivre); cet alliage est très-cassant, mais il a une grande sonorité que ne possède heureusement pas le bronze des canons. En augmentant encore la proportion d'étain, de manière à arriver à 33 d'étain pour 67 de cuivre, on obtient un alliage blanc et susceptible d'acquérir par le poli un éclat qui le fait rechercher pour les miroirs de télescopes.

L'alliage de cuivre et de zinc, appelé *laiton* ou *cuivre jaune*, est trop connu pour qu'on ait besoin d'insister sur son importance. Il sert à faire des instruments de physique, des ustensiles de ménage, des boutons, des épingles, des garnitures de meubles, flambeaux, bijoux faux, etc.

Le cuivre entre encore dans la composition du *maillechort*, alliage de cuivre, de zinc et de nickel, qui est blanc, quand il vient d'être préparé, mais qui jaunit peu à peu. On emploie le maillechort pour faire des objets de sellerie, des éperons, des garnitures de couteaux, des couverts que l'on recouvre, par galvanoplastie, d'une couche d'or ou d'argent.

Après le cuivre, les métaux qui entrent dans le plus grand nombre d'alliages sont le plomb et l'étain. — Le tableau ci-joint donne la composition de la plupart des alliages usuels.

Monnaie d'or	{ Or 900 Cuivre 100	Bronze des canons	{ Cuivre 90,1 Étain 9,9
Vaisselle et médailles	{ Or 916 Cuivre 84	Bronze des tam-tams et des cymbales	{ Cuivre 80 Étain 20
Bijouterie d'or	{ Or 750 Cuivre 250	Bronze des miroirs de télescopes	{ Cuivre 67 Étain 33
Monnaies d'argent (pièces de 5 fr.)	{ Argent 900 Cuivre 100	Laiton	{ Cuivre 67 Zinc 33
Monnaies d'argent (pièces de 2 fr., 1 fr., 50 c., 20 c.)	{ Argent 855 Cuivre 165	Maillechort	{ Cuivre 50 Zinc 25 Nickel 25
Vaisselle et médailles d'argent	{ Argent 950 Cuivre 50		{ Étain 100
Bijouterie d'argent	{ Argent 800 Cuivre 200	Métal anglais	{ Antimoine 8 Bismuth 1 Cuivre 4
Bronze des monnaies et des médailles	{ Cuivre 95 Étain 4 Zinc 1	Caractères d'imprimerie	{ Plomb 80 Antimoine 20
Bronze d'aluminium	{ Aluminium 10 Cuivre 90	Mesures d'étain (litre, décilitre, etc.)	{ Plomb 10 Étain 90

CHAPITRE II

ÉTAT NATUREL, PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES OXYDES, DES SULFURES
ET DES CHLORURES MÉTALLIQUES

OXYDES MÉTALLIQUES

525. État naturel. — On trouve dans la nature un grand nombre d'oxydés métalliques. Les plus importants sont les oxydes de fer, de manganèse, d'étain et de cuivre; ils peuvent exister soit à l'état anhydre, comme le sesquioxyde de fer Fe^2O^3 , l'oxyde magnétique de fer Fe^3O^4 , le bioxyde de manganèse MnO^2 , le bioxyde d'étain SnO^2 , etc.; soit à l'état hydraté, comme l'hydraté de sesquioxyde de fer $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}_2\text{O}$ ou l'hydrate de sesquioxyde de manganèse $\text{Mn}^2\text{O}^3, \text{H}_2\text{O}$.

Les oxydes naturels sont le plus souvent amorphes, mais on les trouve quelquefois très-bien cristallisés; ils sont alors désignés sous des noms particuliers: ainsi le sesquioxyde de fer Fe^2O^3 cristallisé prend le nom de *fer oligiste*; le bioxyde de manganèse MnO^2 est appelé *pyrolusite*; l'hydrate de sesquioxyde de manganèse $\text{Mn}^2\text{O}^3, \text{H}_2\text{O}$, *acérodèse*; le bioxyde d'étain SnO^2 , *cassitérite*; enfin l'alumine cristallisée Al^2O^3 prend les noms de *corindon*, de *saphir oriental* ou de *rubis oriental*, suivant qu'elle est transparente et incolore, ou colorée en bleu ou en rouge par de très-petites quantités de matières étrangères.

526. Préparation. — Les procédés généraux qu'on peut employer pour la préparation des oxydes sont les suivants :

1° OXYDATION DU MÉTAL. — Ce procédé direct est fréquemment employé dans l'industrie: c'est en chauffant fortement à l'air le zinc fondu qu'on obtient le blanc de zinc (oxyde de zinc ZnO). — Le plomb fondu donne, au contact de l'air, du massicot (protoxyde de plomb PbO), ou, si l'action est plus prolongée, du minium Pb^3O^4 . On prépare l'oxyde de cuivre, dans les laboratoires, en chauffant à l'air du cuivre très-divisé.

Au lieu d'employer l'air comme oxydant, on se sert quelquefois de l'acide azotique; l'étain, avec cet acide, donne le bioxyde d'étain SnO^2 .

Ce procédé direct n'est pas applicable à la préparation de tous les oxydes; car il y a beaucoup de métaux qu'on n'obtient pas facilement à l'état libre, et, parmi ceux qui se trouvent dans le commerce, il en est

d'inoxydables par l'air et par l'acide azotique, comme l'or et le platine. Leurs oxydes sont d'ailleurs décomposables par la chaleur.

2° DÉCOMPOSITION D'UN SEL PAR VOIE SÈCHE. — On prépare un certain nombre d'oxydes en décomposant par la chaleur un carbonate ou un azotate. Ainsi, la chaux est produite par la calcination du carbonate de chaux; on se procure la baryte, l'oxyde de cuivre et l'oxyde de mercure, en calcinant les azotates de baryte, de cuivre ou de mercure.

3° DÉCOMPOSITION D'UN SEL PAR VOIE HUMIDE. — On obtient plusieurs oxydes en les déplaçant de leurs sels dissous dans l'eau, par une autre base.

Deux exemples nous donneront une idée de ces réactions :

1° En versant de la potasse dans une dissolution d'azotate d'oxyde d'argent, on produit un précipité d'*oxyde d'argent*. Ce procédé, applicable à la préparation de tous les oxydes insolubles ou très-peu solubles dans l'eau, est le seul que l'on puisse employer pour ceux des métaux de la dernière section, ces oxydes étant décomposables par la chaleur;

2° La potasse se prépare elle-même par voie humide; si, en effet, on ajoute de la chaux éteinte dans une dissolution de carbonate de potasse, il se forme du carbonate de chaux insoluble qui se précipite, et il reste dans la liqueur de la potasse caustique (641).

Les oxydes préparés par ces différentes méthodes sont toujours amorphes; pour avoir des oxydes cristallisés, on emploie divers procédés, parmi lesquels nous indiquerons celui d'Ebelmen. L'alumine dissoute dans de l'acide borique fondu est exposée à la température des fours à porcelaine; l'acide borique, se vaporisant peu à peu, abandonne lentement l'alumine, qui cristallise alors en rhomboédres en tout semblables aux cristaux de corindon naturels⁴.

527. Propriétés physiques des oxydes. — Les oxydes sont solides à la température ordinaire, ils sont en général ternes et mauvais conducteurs de la chaleur; leur analogie avec la chaux avait frappé les alchimistes, qui les appelaient des *chaux métalliques*.

Ils ont une densité plus grande que celle de l'eau; cette densité est inférieure à celle du métal correspondant, sauf pour les oxydes alcalins.

COULEUR. — La plupart des oxydes sont blancs, comme la chaux, la magnésie et l'oxyde de zinc; il y en a cependant plusieurs qui sont colo-

⁴ Un second procédé, très-général, consiste à faire arriver lentement dans un espace fortement chauffé des vapeurs qui puissent, en agissant l'une sur l'autre, donner naissance à un oxyde métallique. Cet oxyde se dépose peu à peu en cristaux d'une grande netteté. C'est ainsi que MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron ont obtenu du corindon par l'action des vapeurs de fluorure d'aluminium sur des vapeurs d'acide borique. — En faisant agir la vapeur d'eau sur le fluorure de titane, M. Hautefeuille a pu obtenir le bioxyde de titane avec les formes cristallines qu'il possède dans la nature. On doit rattacher à ce procédé les expériences où M. H. Sainte-Claire Deville, en faisant passer un courant très-lent de gaz acide chlorhydrique sur un oxyde amorphe, le transforme peu à peu en oxyde cristallisé. L'acide chlorhydrique est ici un dissolvant éphémère de l'oxyde, qui est bientôt remis en liberté par l'action de la vapeur d'eau, formée en même temps que le chlorure. L'acide fluorhydrique peut jouer le même rôle.

rés, comme le sesquioxyde de fer (rouge brique), le minium (rouge orangé), l'oxyde de cuivre (noir). Un même oxyde peut quelquefois avoir des couleurs qui varient avec son état moléculaire : ainsi l'oxyde de mercure obtenu par voie humide (en traitant l'azotate de mercure par la potasse) est jaune; obtenu par voie sèche (en calcinant l'azotate), il est rouge orangé; ce même oxyde, chauffé vers 400° , devient brun foncé; il reprend sa couleur rouge en revenant à la température ordinaire.

FUSIBILITÉ. — VOLATILITÉ. — Parmi les oxydes indécomposables par la chaleur, il en est quelques-uns qui fondent facilement, comme l'oxyde de plomb; mais le plus grand nombre exigent la température la plus élevée de nos fourneaux; l'alumine et la baryte ne fondent qu'au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène; la chaux et la magnésie résistent même à la chaleur du chalumeau. — Il n'y a qu'un petit nombre d'oxydes volatils, tels que l'oxyde d'antimoine et l'acide osmique.

SOLUBILITÉ. — Les oxydes des métaux alcalins (potasse, soude) sont très-solubles; ceux des métaux alcalino-terreux (chaux, strontiane, baryte et magnésie) sont assez solubles; les oxydes de plomb et d'argent se dissolvent en très-petite quantité et communiquent encore à l'eau une réaction alcaline; ceux des autres métaux sont tous insolubles.

528. Propriétés chimiques. — Les oxydes des métaux de la sixième section (oxydes d'or, d'argent, de platine) sont seuls susceptibles d'être réduits à l'état métallique par l'action de la chaleur. Tous les autres, ou sont complètement indécomposables, comme la chaux, la baryte et les protoxydes en général, ou peuvent seulement être ramenés à l'état d'oxydes moins riches en oxygène, mais plus stables. C'est ainsi que le bioxyde de baryum donne, sous l'influence de la chaleur rouge, de l'oxygène et de la baryte BaO ; le bioxyde de manganèse fortement chauffé donne de l'oxygène (38) et l'oxyde $Mn^{3}O^{4}$ indécomposable.

L'oxyde auquel on est ramené par réduction est précisément celui auquel conduit l'oxydation directe du métal à la même température.

L'électricité de la pile décompose tous les oxydes, à l'exception de l'alumine et de ses analogues.

529. Action de l'oxygène. — Quelques oxydes peuvent encore prendre de l'oxygène quand on les chauffe au contact de l'air; ils se sur-oxydent souvent avec incandescence: tel est le protoxyde de fer, qui brûle alors avec un vif éclat en donnant de l'oxyde magnétique $Fe^{3}O^{4}$.

Le protoxyde d'étain SnO est gris brun; si on le chauffe au rouge sombre au contact de l'air, il brûle comme de l'amadou, en passant à l'état d'oxyde blanc SnO^{2} . Dans les mêmes conditions, la baryte se change en bioxyde de baryum BaO^{2} ; et le massicot PbO en minium $Pb^{3}O^{4}$. Ces oxydations de la baryte et du massicot ne se produisent qu'autant qu'on opère à une température inférieure au rouge, car une chaleur plus intense ramène les composés BaO^{2} et $Pb^{3}O^{4}$ à l'état de protoxydes.

530. Action des autres métalloïdes et des métaux. — Les

corps simples peuvent décomposer les oxydes, soit en leur enlevant de l'oxygène, comme l'hydrogène ou le charbon, soit en s'emparant du métal, comme le chlore ; quelques-uns, enfin, comme le soufre et le phosphore, agissent à la fois sur l'oxygène et sur le métal. D'une manière générale, les oxydes sont décomposés par les corps qui peuvent, en s'unissant soit à l'oxygène, soit au métal, soit à la fois à l'oxygène et au métal, produire plus de chaleur que n'est susceptible d'en produire le métal, en se combinant avec l'oxygène.

531. Métaalloïdes agissant sur l'oxygène. — HYDROGÈNE. — L'hydrogène qui, en se combinant avec l'oxygène, dégage une très-grande quantité de chaleur, réduit les oxydes des métaux des quatre dernières sections ; ceux-ci, en brûlant, dégagent moins de chaleur que lui. — On fait ordinairement cette réduction à l'aide de l'appareil représenté dans la figure 245. L'hydrogène sortant du flacon A se lave en B, se dessèche

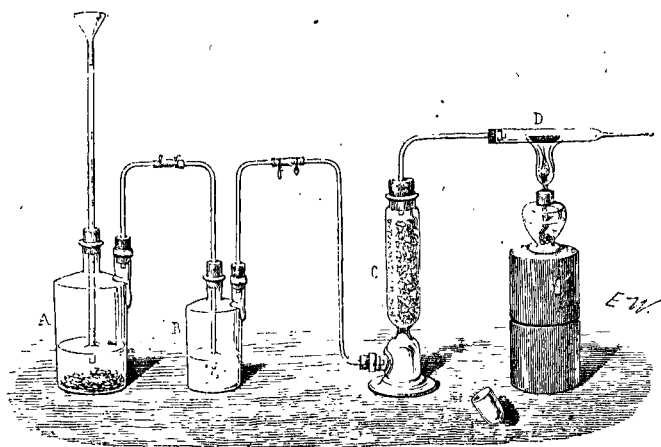


Fig. 245. — Réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène.

dans le tube C, plein de chlorure de calcium, et arrive sur l'oxyde contenu dans le tube de verre D, chauffé par une lampe à alcool ; le métal est mis en liberté, et il se dégage de la vapeur d'eau.

Si la quantité de chaleur que dégage l'hydrogène en se combinant avec l'oxygène est de beaucoup supérieure à celle que peut produire le métal en brûlant, la réduction se fait avec incandescence ; c'est ce qui arrive avec l'oxyde de cuivre, parce que, le cuivre dégageant peu de chaleur en brûlant, son oxyde a besoin d'en absorber peu pour se décomposer.

Comme le fer brûle dans l'air avec chaleur et lumière, l'hydrogène réduit l'oxyde de fer sans dégagement de lumière.

Il réduit difficilement l'oxyde de zinc, ce métal dégageant une grande quantité de chaleur et produisant une lumière éclatante quand il se com-

bine avec l'oxygène. Enfin, il ne réduit pas la magnésie, parce que le magnésium dégage, en brûlant avec un éclat éblouissant, plus de chaleur que l'hydrogène.

Mais, si l'hydrogène ne réduit pas les protoxydes alcalins, il ramène avec chaleur et lumière à l'état de protoxydes les peroxydes qui, comme le bioxyde de baryum, ont dégagé peu de chaleur en se formant.

Quand on fait l'expérience avec l'oxyde de cuivre, il reste du cuivre pulvérulent dénué d'éclat, mais susceptible de redevenir brillant par le frottement d'un corps dur.

Le sesquioxyde de fer réduit de la même façon donne du fer pulvérulent tellement oxydable que, projeté dans l'air à la température ordinaire (fig. 244), il s'enflamme. C'est le fer *pyrophorique*, obtenu pour la première fois par M. Magnus.

CARBONE. — Le carbone, dégageant beaucoup de chaleur en se combinant avec l'oxygène, réduit la plupart des oxydes métalliques. Pour faire cette réduction, on chauffe l'oxyde après l'avoir intimement mélangé avec du charbon : on décompose ainsi les protoxydes de potassium et de sodium, qui résistent à l'action de l'hydrogène.

Si l'oxyde est facile à réduire, comme l'oxyde de cuivre, par exemple, le métal est mis en liberté, et le carbone passe à l'état d'acide carbonique. La réaction

peut alors se faire dans un tube de verre (fig. 245). — Si l'oxyde est difficile à réduire, comme l'oxyde de zinc, c'est-à-dire s'il faut calciner le mélange d'oxyde et de charbon au rouge blanc, le métal est encore mis en liberté, mais le carbone se dégage à l'état d'oxyde de carbone ; il ne peut pas se produire d'acide carbonique, puisque cet acide est ramené par le carbone à l'état d'oxyde de carbone à une température élevée.

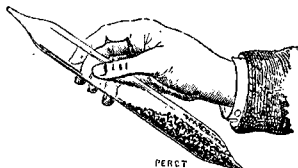


Fig. 244. — Fer pyrophorique.

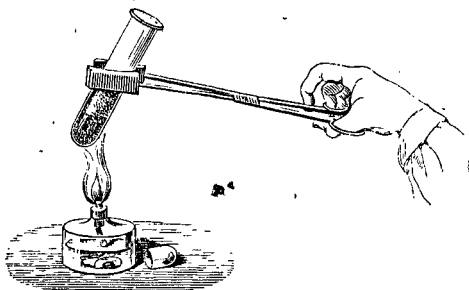


Fig. 245. — Réduction de l'oxyde de cuivre par le charbon.

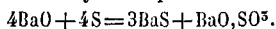
MÉTAUX. — Les métaux étant rangés, en général, dans la classification de Thénard, d'après la quantité de chaleur qu'ils dégagent en se combinant avec l'oxygène, on comprend qu'un métal réduira, en général, les oxydes des métaux d'une section plus élevée. Le potassium et le sodium peuvent, en effet, décomposer tous les oxydes, à l'exception de l'alumine et de ses analogues.

532. Métalloïdes agissant sur le métal. — **CHLORE.** — Comme le chlore dégage, en se combinant avec les métaux, une plus grande quantité de chaleur que l'oxygène, il décompose à une température suffisamment élevée presque tous les oxydes. L'alumine et ses analogues résistent seuls. La réaction se produit en faisant passer un courant de chlore sec sur l'oxyde placé dans un tube de porcelaine, chauffé dans un fourneau à réverbère; le chlore, déplaçant l'oxygène, forme un chlorure, et l'oxygène se dégage.

Le brome produit des effets semblables.

Le chlore, en agissant sur les oxydes en présence de l'eau, donne des réactions plus complexes, que nous avons étudiées (339). $\frac{3}{4}$

533. Métalloïdes agissant sur l'oxygène et sur le métal. — **SOUFRE.** — Le soufre, en se combinant, partie avec l'oxygène et partie avec le métal, peut arriver à produire plus de chaleur que n'en dégage la combinaison du métal avec l'oxygène: aussi le soufre décompose-t-il tous les oxydes, sauf l'alumine et ses analogues. Il donne naissance à des sulfures et à des sulfates, toutes les fois que ces derniers sont indécomposables à la température à laquelle on opère. C'est ce qui arrive avec les oxydes alcalins et avec l'oxyde de plomb :

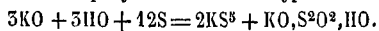


Si les sulfates sont, comme le sulfate de cuivre, décomposables à la température de la réaction, il se forme un sulfure et de l'acide sulfureux :



En présence de l'eau, le soufre réduit quelques oxydes des métaux de la dernière section, et donne de l'acide sulfurique et le métal.

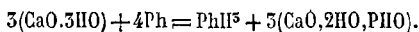
Chauffés avec de l'eau et du soufre, les oxydes des métaux de la première section donnent un polysulfure et un hyposulfite :



Les autres oxydes ne paraissent pas altérés par le soufre et l'eau.

PHOSPHORE. — Le phosphore agit à peu près comme le soufre. Avec les oxydes des métaux de la première section, il donne, à une température élevée, un phosphure et un phosphate. C'est ce qu'on réalise en faisant passer de la vapeur de phosphore sur des fragments de chaux vive chauffés au rouge sombre (229, note); la réaction s'effectue avec incandescence.

En présence de l'eau, le phosphore donne avec les oxydes de la première section un phosphure d'hydrogène et un hypophosphite, ainsi que nous l'avons vu dans la préparation du phosphure d'hydrogène :



Avec les oxydes des métaux de la dernière section, comme l'oxyde de mercure, il se forme un phosphure et de l'acide phosphorique.

ACTION SIMULTANÉE DU CHLORE ET DU CHARBON. — L'alumine, qui n'est décomposée par l'action d'aucun corps simple, peut l'être quand on fait agir sur elle à la fois un corps susceptible de se combiner avec l'oxygène, comme le charbon, et un corps susceptible, comme le chlore, de se combiner avec le métal. La somme des chaleurs dégagées dans ces deux combinaisons est supérieure à celle que l'aluminium produit en se combinant à l'oxygène. Pour faire l'expérience, on prépare un mélange intime d'alumine et de charbon, qu'on place dans un tube de porcelaine (fig. 246),

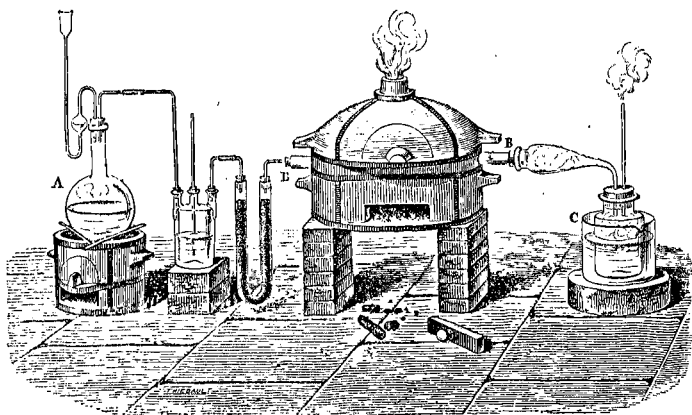
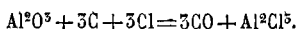


Fig. 246. — Décomposition des oxydes terreux par l'action simultanée du chlore et du charbon.

et on chauffe au rouge blanc dans un fourneau à réverbère. On fait ensuite passer sur ce mélange un courant de chlore sec ; il se produit de l'oxyde de carbone qui se dégage, et du chlorure d'aluminium qui se condense dans un vase froid :



534. Combinaison de l'eau avec les oxydes. — L'eau peut se combiner avec certains oxydes vis-à-vis desquels elle joue le rôle d'acide ; les composés ainsi formés sont appelés des *hydrates*. La combinaison s'effectue souvent avec un grand dégagement de chaleur : ainsi, quand on verse quelques gouttes d'eau sur de la baryte, on entend un sifflement aigu, analogue à celui que produit un fer rouge qu'on plonge dans l'eau : il s'est formé de l'hydrate de baryte BaO, HO . De même, la *chaux vive* humectée d'une petite quantité d'eau s'échauffe bientôt et dégage assez de chaleur pour déterminer la vaporisation d'une partie de l'eau

qui avait pénétré dans ses pores; la poudre blanche, ou *chaux éteinte* qui résulte de cette combinaison, est de l'hydrate de chaux CaO , H_2O .

La potasse et la soude caustique sont des hydrates d'oxyde de potassium ou de sodium. L'eau y est retenue si énergiquement, qu'elle ne peut plus être séparée de l'oxyde par la chaleur.

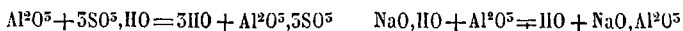
Les autres hydrates se réduisent facilement. L'hydrate bleu d'oxyde de cuivre que l'on obtient en versant de la potasse dans une dissolution d'un sel de cuivre est même si peu stable, qu'il se décompose au milieu de l'eau, à la température de l'ébullition; on le reconnaît facilement, car l'hydrate bleu devient noir en passant à l'état d'oxyde anhydre.

535. Classification des oxydes. — La manière dont les oxydes se comportent en présence des acides et des bases a permis de les classer en cinq groupes, caractérisés par des propriétés distinctes :

- | | |
|----|----------------------|
| 1° | Les oxydes basiques. |
| 2° | — indifférents. |
| 3° | — acides. |
| 4° | — salins. |
| 5° | — singuliers. |

OXYDES BASIQUES. — Les oxydes basiques sont ceux qui, comme la chaux, la baryte, l'oxyde de zinc, le protoxyde de fer, l'oxyde d'argent, etc., jouissent de la propriété de s'unir aux acides pour former des sels. Ils contiennent en général un équivalent d'oxygène pour un équivalent de métal: leur formule est donc MO . Cependant il en est quelques-uns qui, comme le sous-oxyde de mercure Hg_2O , contiennent deux équivalents de métal pour un seul d'oxygène.

OXYDES INDIFFÉRENTS. — Les oxydes indifférents peuvent jouer indifféremment le rôle de base ou d'acide. Ils jouent le rôle de base vis-à-vis des acides forts, et celui d'acide vis-à-vis des bases énergiques. C'est ainsi que l'alumine Al_2O_3 forme avec l'acide sulfurique du sulfate d'alumine, et, avec la soude, de l'aluminate de soude :



On le constate de la manière suivante. Si, dans une dissolution de sulfate d'alumine, on verse une petite quantité de soude, on obtient un précipité gélatineux d'alumine; mais, si l'on ajoute un excès d'alcali, l'alumine se redissout en formant de l'aluminate de soude.

La formule des oxydes indifférents est en général M_2O_3 ; mais quelques protoxydes, comme celui de zinc (ZnO), jouissent de la même propriété, et établissent le passage des oxydes basiques aux oxydes indifférents.

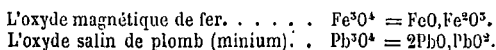
OXYDES ACIDES. — Ils jouent constamment le rôle d'acides vis-à-vis des oxydes basiques. Tel est le bioxyde d'étain ou acide stannique SnO_2 , qui, avec la potasse, forme du stannate de potasse KO, SnO_2 ; tel est aussi l'acide chromique CrO_3 , qui forme avec la potasse deux sels :



Il est à remarquer que les différents oxydes formés par un métal avec

l'oxygène ont une tendance d'autant plus grande à acquérir les propriétés acides, qu'ils renferment plus d'oxygène : ainsi, tandis que le protoxyde de fer FeO est basique, le sesquioxyde Fe_2O_3 est indifférent, et le trioxyde FeO_3 (acide ferrique) est un acide énergique. Il en est de même pour les composés correspondants du manganèse : MnO est basique et Mn_2O_3 est indifférent, tandis que MnO_3 est un acide fort.

OXYDES SALINS.— On appelle oxydes salins ceux que l'on peut regarder comme étant le résultat de la combinaison d'un oxyde acide et d'un oxyde basique. Tels sont :



On peut séparer les deux oxydes qui constituent l'oxyde salin en faisant agir, par exemple, un acide énergique qui s'empare du protoxyde basique. C'est ainsi qu'en traitant le minium par l'acide azotique on dissout le protoxyde de plomb, et il reste du bioxyde facile à reconnaître à sa couleur brune (oxyde puce de plomb).

OXYDES SINGULIERS.— On nomme ainsi certains oxydes qui ne se combinent jamais, ni avec les oxydes, ni avec les bases. Mis en présence des acides forts, ils perdent en général de l'oxygène et se transforment en protoxydes basiques. En présence des bases, ils tendent à se suroxyder pour former des oxydes acides.

SULFURES MÉTALLIQUES

536. État naturel.— Presque tous les métaux existent dans la nature à l'état de sulfures ; nous pouvons citer, par exemple, le sulfure de mercure ou *cinabre*, le sulfure de plomb ou *galène*, le sulfure de zinc ou *blende*, le sulfure de fer ou *pyrite*, le sulfure double de fer et de cuivre ou *chalkopyrite*, et enfin les sulfures doubles d'arsenic ou d'antimoine, et d'argent. Tous ces composés, sauf la pyrite, constituent des minerais d'où on extrait les métaux.

537. Préparation.— On prépare les sulfures par divers procédés :

1° **PAR SULFURATION DIRECTE.**— En chauffant ensemble le soufre et le métal, on peut obtenir le sulfure de fer, le sulfure de cuivre, le sulfure de mercure et le sulfure d'argent. La combinaison s'effectue souvent avec dégagement de chaleur et de lumière.

Les polysulfures alcalins se préparent en faisant réagir le soufre sur l'oxyde en dissolution dans l'eau à l'ébullition (306).

2° **PAR LA D. COMPOSITION DES SULFATES A L'AIDE DU CHARBON.**— En chauffant au rouge vif, dans un creuset brasqué, c'est-à-dire garni intérieurement de charbon pulvérulent fortement tassé (*fig.* 247), un mélange intime de sulfate de baryte et de charbon en excès, on se procure le sulfure :

Les monosulfures de sodium et de potassium se préparent de même.

5° PAR L'ACTION DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE OU DES SULFURES ALCALINS SUR LES SELS EN DISSOLUTION DANS L'EAU.

— Un courant de gaz acide sulfhydrique, passant à travers certaines dissolutions salines (fig. 248), sert à préparer les



Fig. 247. — Creuset brasqué.

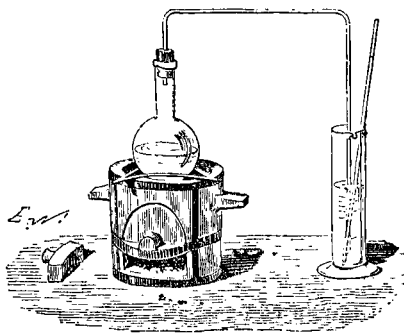
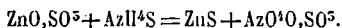


Fig. 248. — Décomposition des dissolutions métalliques par le gaz acide sulfhydrique.

sulfures, qui sont insolubles dans l'eau et indécomposables par les acides étendus ; on le fera réagir sur les sels d'or, de platine, d'étain, de mercure, d'argent et de cuivre :



Les sulfures alcalins sont employés pour précipiter les sels de fer, de zinc, de nickel et de cobalt :



538. Propriétés physiques. — Les sulfures sont solides, cassants et généralement cristallisés. La plupart de ceux qu'on trouve dans la nature sont opaques, doués de l'éclat métallique, et bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité, comme la galène et le sulfure d'argent. Quelques-uns cependant, comme la blende et le cinabre, sont translucides, dépourvus de l'éclat métallique et mauvais conducteurs.

COULEUR. — Les sulfures métalliques sont généralement colorés : la pyrite est d'un beau jaune d'or, le cinabre est rouge, le sulfure de cadmium est jaune, la galène est d'un gris métallique.

La couleur varie souvent avec l'état moléculaire : ainsi le sulfure d'antimoine naturel est gris métallique, tandis que celui que l'on obtient par l'action de l'acide sulfhydrique sur les sels d'antimoine est rouge orangé. Le sulfure de mercure préparé par voie sèche est rouge comme le sulfure naturel ; il est noir quand on l'obtient par voie humide. Enfin le sulfure de zinc résultant de l'action des sulfures alcalins sur les sels de zinc est blanc, tandis que le sulfure naturel (blende) est jaune brun.

FUSIBILITÉ. — **VOLATILITÉ.** — Les sulfures sont généralement fusibles ; quelques-uns même sont volatils, comme ceux d'arsenic et de mercure.

SOLUBILITÉ. — Les sulfures des métaux alcalins et ceux des métaux

alcalino-ferreux sont solubles dans l'eau, comme les oxydes correspondants; tous les autres sont insolubles.

Les sulfures de potassium, de sodium et d'ammonium, sont décomposés par un grand excès d'eau en sulhydrates et en alcalis libres (Thomsen). Les sulhydrates sont stables en présence de l'eau.

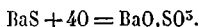
539. Propriétés chimiques. — La chaleur agit sur les sulfures comme sur les oxydes correspondants; elle ramène les polysulfures à un degré de sulfuration moindre. Nous avons utilisé cette propriété pour extraire le soufre des pyrites (258) : $5\text{FeS}^2 = 2\text{S} + \text{Fe}^5\text{S}^4$.

Le sulfure d'or est réductible par la chaleur, comme l'oxyde d'or.

540. Action des métalloïdes. — SOUFRE. — Le soufre peut se combiner avec beaucoup de protosulfures pour former des polysulfures. Un métal forme en général, avec le soufre, un plus grand nombre de sulfures qu'il ne forme d'oxydes avec l'oxygène. Ainsi, il y a cinq sulfures de potassium, et l'on ne connaît que deux oxydes de ce métal.

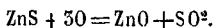
REMARQUE. — Les sulfures sont décomposés par les corps qui, en se combinant avec l'un de leurs éléments ou avec les deux éléments, produisent plus de chaleur que n'en donne la combinaison du soufre avec le métal.

541. Corps agissant sur le soufre et sur le métal. — OXYGÈNE SEC. — Exposés à l'action de l'air ou de l'oxygène secs, les sulfures s'emparent de l'oxygène et donnent des produits dont la nature dépend de la stabilité des corps qui peuvent prendre naissance à la température où l'on opère. L'oxydation des sulfures alcalins donne des sulfates même au rouge vif; ces derniers sont indécomposables par la chaleur

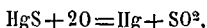


Si le sulfure était très-divisé, comme celui qu'on obtient en calcinant dans une cornue deux parties de sulfate de potasse avec une partie de noir de fumée, l'oxydation du sulfure projeté dans l'air se ferait avec chaleur et lumière, et la poussière incandescente produirait une gerbe de feu (pyrophore de Gay-Lussac).

Avec le sulfure de plomb on a de même un sulfate, si la température n'est pas assez élevée pour décomposer ce sel; au rouge blanc, on a de l'acide sulfureux et un oxyde. Cette dernière réaction, appelée *grillage* se produit également avec les sulfures de zinc et de cuivre :



Avec le sulfure de mercure on obtient le métal et de l'acide sulfureux

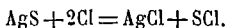


parce que l'oxyde de mercure est décomposable par la chaleur. Cette réaction est utilisée dans la métallurgie du mercure.

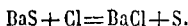
OXYGÈNE HUMIDE. — L'oxygène humide réagit plus facilement que l'oxygène sec : ainsi le sulfure de fer qui, à la température ordinaire, résiste à l'action de l'oxygène sec, s'altère peu à peu au contact de l'air humide, et se transforme en sulfate de fer avec dégagement de chaleur. Cette

chaleur est souvent assez considérable pour déterminer l'inflammation des houillères au milieu desquelles la pyrite est disséminée.

CHLORE. — Le chlore attaque tous les sulfures, en donnant des chlorures métalliques et du chlorure de soufre (par voie sèche), ou un dépôt de soufre, quand le chlorure ne peut exister dans les conditions où l'on opère (par voie humide). C'est ainsi qu'en faisant passer un courant de chlore sec sur du sulfure d'argent chauffé dans un tube de porcelaine on a la première réaction :

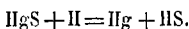


Si l'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de sulfure de baryum, on a la seconde :



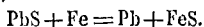
542. Corps s'unissant seulement au soufre. — L'hydrogène, le carbone et un grand nombre de métaux décomposent les sulfures, parce qu'ils dégagent, en se combinant au soufre, plus de chaleur que n'en produit la combinaison du soufre avec le métal du sulfure.

HYDROGÈNE. — L'hydrogène réduit les sulfures de plusieurs métaux des trois dernières sections : il donne de l'acide sulfhydrique et met le métal en liberté. On peut, de cette façon, réduire le sulfure d'antimoine ou le sulfure de mercure. Avec ce dernier, on a la réaction :



CARBONE. — Le carbone réduit quelques sulfures ; il donne du sulfure de carbone et met le métal en liberté.

MÉTAUX. — Un métal peut décomposer les sulfures des métaux qui dégagent moins de chaleur que lui, en se sulfurant ; c'est ainsi que le fer peut décomposer le sulfure de plomb, en donnant du plomb métallique et du sulfure de fer :

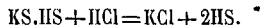
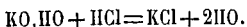


Le tableau ci-joint contient les sulfures les plus communs, rangés dans un ordre tel, que le métal de chacun d'eux puisse déplacer celui des sulfures suivants :

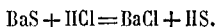
Sulfure de cuivre.	Sulfure de zinc.
— de fer.	— de plomb.
— d'étain.	— d'argent.

543. Action de l'acide sulfhydrique. — L'acide sulfhydrique forme, avec les sulfures alcalins, des sulfhydrates de sulfures analogues aux hydrates d'oxydes, produits par la combinaison de l'eau avec les oxydes métalliques ; les corps ainsi obtenus cristallisent avec une grande netteté, comme le sulfhydrate de sulfure de potassium : KS,HS .

Ces sulfhydrates de sulfures se comportent dans toutes les réactions chimiques comme les hydrates d'oxydes : ainsi, en présence des acides, on a des produits qui mettent en évidence l'analogie de l'acide sulfhydrique et de l'eau :



544. Action des acides. — Les acides *étendus* attaquent les sulfures des métaux des trois premières sections. Cette action est utilisée pour la préparation des sels de baryte à l'aide du sulfure de baryum, obtenu comme nous l'avons indiqué (537, 2°). Si on traite, par exemple, ce sulfure par l'acide chlorhydrique, on obtient du chlorure de baryum et de l'acide sulhydrique :



On utilise, dans les laboratoires, l'action des acides étendus sur le sulfure de fer, pour préparer l'acide sulhydrique : $\text{FeS} + \text{HCl} = \text{FeCl} + \text{HS}$.

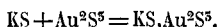
L'acide chlorhydrique *concentré* décompose les sulfures des métaux des cinq premières sections. Il agit, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, sur les sulfures d'antimoine (299, 2°), de plomb et de bismuth. Ces sulfures ne sont que très-lentement attaqués par l'acide sulfurique concentré.

L'acide azotique concentré transforme certains sulfures, comme le sulfure de plomb, en sulfates ; il n'agit pas sur celui de mercure.

545. Classification des sulfures. — Les sulfures, présentant avec les oxydes une grande analogie de composition et de fonctions chimiques, ont pu être partagés en cinq classes analogues à celles des oxydes.

1° **SULFURES BASIQUES.** — Les sulfures alcalins et alcalino-terreux peuvent jouer le rôle de sulfobases (ou corps électro-positifs) vis-à-vis des sulfures électro-négatifs, formés par les métaux, qui donnent avec l'oxygène des oxacides. — Les sulfures basiques contiennent en général un équivalent de métal pour un de soufre ; leur composition, tout aussi bien que leurs propriétés, les rapproche donc des oxydes basiques.

2° **SULFURES ACIDES.** — Les métaux qui forment, avec l'oxygène, des acides, donnent, avec le soufre, des sulfacides ; tels sont l'or et le platine, l'étain et l'antimoine. Le sulfure d'or insoluble, mis en contact avec une dissolution d'un sulfure alcalin, se dissout en se combinant avec ce dernier :



3° **SULFURES SALINS.** — On peut, ainsi que nous venons de le voir, former des sulfures salins. On en trouve également un grand nombre dans la nature. Tel est le sulfure double d'antimoine et d'argent AgS,SbS^5 . Le sulfure de fer Fe^5S^4 peut aussi être considéré comme un sulfure salin formé de protosulfure uni au sesquisulfure $\text{FeS,Fe}^2\text{S}^5$.

4° **SULFURES SINGULIERS.** — Il existe enfin des sulfures analogues aux oxydes singuliers. Tel est le bisulfure de fer.

5° Les **SULFURES INDIFFÉRENTS** n'ont pas été étudiés.

546. Application. — La plupart des sulfures sont des minerais d'où l'on extrait les métaux. Tels sont les sulfures d'argent, de mercure, de plomb, de cuivre ou de zinc.

CHLORURES MÉTALLIQUES

547. État naturel. — Plusieurs chlorures existent dans la nature ; les chlorures de sodium, de potassium et de magnésium se trouvent, soit dans l'intérieur de la terre, soit dans certaines sources salées, ou enfin dans l'eau de la mer. On trouve encore dans le sol des chlorures de mercure et d'argent

548. Préparation. — On prépare les chlorures par divers procédés.

1° ACTION DIRECTE DU CHLORE. — Les chlorures volatils, comme le chlorure d'antimoine, le bichlorure d'étain et le sesquichlorure de fer, peuvent s'obtenir par l'action directe du chlore. Pour préparer, par exemple, le bichlorure d'étain, on chauffe le métal dans une cornue tubulée F (*fig. 249*),

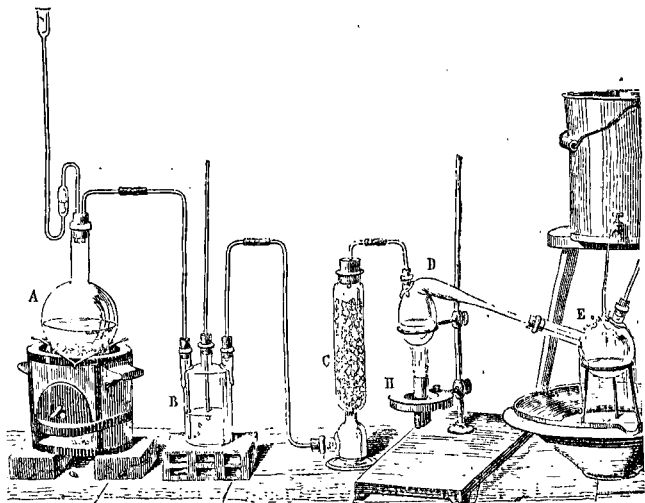
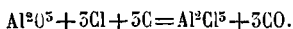


Fig. 249. — Préparation du bichlorure d'étain par l'action du chlore sur l'étain.

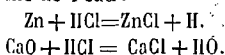
où arrive un courant de chlore qui se dégage du ballon A, se lave en B et se dessèche dans l'éprouvette à chlorure de calcium C ; le chlorure produit se condense dans le ballon E, refroidi par un courant d'eau.

On doit rattacher à l'action du chlore celle de l'eau régale, qui agit comme une source de chlore. En faisant chauffer dans un ballon de l'or ou du platine avec l'eau régale, on prépare les chlorures de ces métaux.

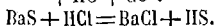
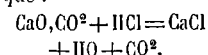
2° PAR L'ACTION SIMULTANÉE DU CHLORE ET DU CHARBON. — On prépare le chlorure d'aluminium et les chlorures des métaux analogues (chlorures de glucinium, de titane, etc.) en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange intime d'alumine et de charbon, chauffé au rouge dans un tube de porcelaine ou dans une cornue de grès (*fig. 250*). Il se forme de l'oxyde de carbone qui se dégage, et un chlorure volatil qui se condense dans un récipient froid D :



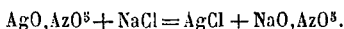
3° PAR L'ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — On obtient les chlorures des métaux des trois premières sections en dissolvant dans l'acide chlorhydrique soit le métal, soit son oxyde, son sulfure ou son carbonate. Avec le métal, il se dégage de l'hydrogène; avec l'oxyde, il se forme de l'eau :



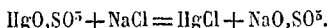
Quand on se sert du carbonate, il se forme de l'eau, et il se dégage de l'acide carbonique. Avec les sulfures, on a de l'acide sulfhydrique :



4° PAR DOUBLE DÉCOMPOSITION ENTRE UN CHLORURE ET UN SEL. — On prépare les chlorures insolubles, tels que le chlorure d'argent, en versant du chlorure de sodium, par exemple, dans une dissolution d'un sel d'argent; le chlorure insoluble se précipite :



On obtient certains chlorures volatils, comme celui de mercure, en chauffant dans un ballon (*fig.* 254) le chlorure de sodium avec du sulfate de mercure; le chlorure volatil se condense sur les parois supérieures du ballon :



549. Propriétés physiques. — Les chlorures sont généralement solides à la température ordinaire. Ils fondent à une température peu élevée; quelques-uns, comme le chlorure d'antimoine, fondent si facilement qu'on les a longtemps appelés des *beurres métalliques*. — Il en est enfin qui sont liquides, comme le bichlorure d'étain.

Tandis que les oxydes et les sulfures sont fixes, les chlorures sont pour la plupart volatils: aussi les alchimistes disaient-ils que le chlore donne des ailes aux métaux. La préparation des chlorures de mercure (sublimé corrosif, sublimé doux) est fondée sur cette volatilité.

Quand un métal peut donner naissance à plusieurs chlorures, le composé qui contient le plus de chlore est le plus volatil: ainsi, le bichlorure d'étain est plus volatil que le protochlorure.

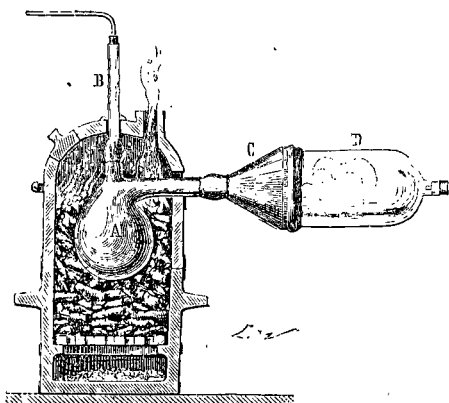


Fig. 250. — Préparation du chlorure d'aluminium par l'action du chlore sur un mélange d'alumine et de charbon.

SOLUBILITÉ. — Le chlorure d'argent et les sous-chlorures de cuivre et de mercure sont insolubles dans l'eau ; le chlorure de plomb est peu soluble ; les autres se dissolvent facilement.

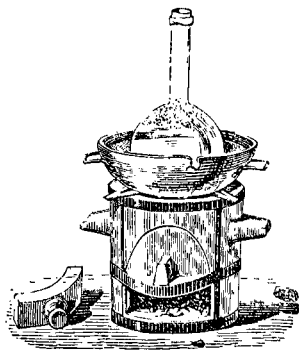


Fig. 251. — Préparation du chlorure de mercure par le sulfate de mercure et le chlorure de sodium.

550. Propriétés chimiques. — La *chaleur* décompose les chlorures de platine et des métaux analogues ; elle ramène le chlorure de cuivre CuCl à l'état de sous-chlorure Cu^2Cl , avec dégagement de chlore ; elle est sans action sur les autres.

La *lumière* attaque le chlorure d'argent, lui enlève une partie de son chlore ; il reste un composé insoluble dans l'ammoniaque et dans les hyposulfites, qui dissolvent facilement le chlorure non altéré. Cette réaction est constamment utilisée en photographie.

L'*électricité* décompose tous les chlorures. La décomposition des chlorures fondus par la pile (fig. 252) sert pour la préparation de plusieurs métaux, et entre autres du strontium et du baryum que l'on n'a pas encore pu obtenir autrement.

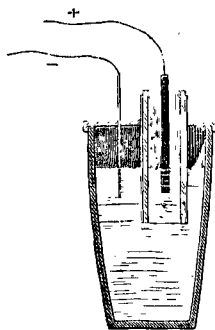


Fig. 252. — Décomposition par la pile du chlorure de baryum fondu.

551. Action des métalloïdes et des métaux. — **CHLORE.** — Le chlore n'agit que sur un petit nombre de chlorures qu'il fait passer à un état de chloruration plus avancé : le protochlorure de fer FeCl , chauffé dans un courant de chlore, passe à l'état de sesquichlorure Fe^2Cl^3 .

Les autres métalloïdes agissent, soit sur le métal seul, soit sur le chlore seul, soit enfin à la fois sur le chlore et sur le métal. Il y a décomposition du chlorure quand le nouveau corps peut produire plus de chaleur que n'en donne la combinaison du chlore avec le métal.

552. Corps agissant sur le métal. — **OXYGÈNE.** — L'oxygène décompose un certain nombre de chlorures : les chlorures de fer et de cuivre, chauffés à l'air, perdent leur chlore et se transforment en oxydes :

L'oxygène n'a pas d'action sur ceux dont les métaux dégagent beaucoup de chaleur en se combinant avec le chlore ; ainsi les chlorures de potassium et de sodium résistent à l'action de l'oxygène à toute température.

Si les chlorures de mercure et d'argent résistent aussi, c'est parce que leur métal dégage peu de chaleur en se combinant avec l'oxygène.

553. Corps agissant sur le chlore. — L'hydrogène et les métaux

qui dégagent beaucoup de chaleur en se combinant au chlore décomposent un certain nombre de chlorures pour s'emparer du chlore.

HYDROGÈNE. — L'hydrogène réduit facilement les chlorures des métaux des quatre dernières sections ; le métal est mis en liberté, et il se dégage de l'acide chlorhydrique. Pour faire l'expérience, chauffons du chlorure d'argent dans une ampoule de verre C (*fig. 253*) où passe un courant d'hydrogène produit dans le flacon A, et desséché par son passage sur du chlorure de calcium en B : nous verrons bientôt des fumées acides se dégager à l'extrémité du tube.

Le chlorure d'argent mis avec de la grenaille de zinc dans de l'eau acidulée est décomposé, même à froid, par l'hydrogène qui se dégage.

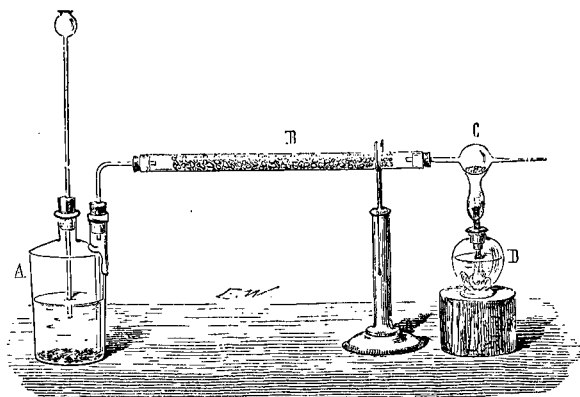


Fig. 253. — Décomposition du chlorure d'argent par l'hydrogène.

En décomposant par l'hydrogène le protochlorure de fer chauffé au rouge, on obtient le fer à l'état de pureté.

MÉTAUX. — Les métaux d'une section réduisent en général les chlorures des métaux appartenant à des sections supérieures. Cette propriété a été mise à profit par M. Wöhler pour préparer l'aluminium et les autres métaux analogues ; il faisait réagir du potassium sur le chlorure du métal qu'il voulait obtenir. — C'est par une réaction semblable que l'on prépare encore aujourd'hui le magnésium et l'aluminium.

L'étain chauffé avec du bichlorure de mercure donne du bichlorure d'étain et du mercure métallique.

554. Corps agissant sur le chlore et le métal. — Le soufre et le phosphore décomposent un certain nombre de chlorures des métaux des quatre dernières sections ; il se produit du chlorure de soufre ou de phosphore, en même temps qu'un sulfure ou un phosphure métallique.

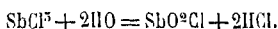
555. Action de l'eau sur les chlorures. — Nous avons vu que l'eau peut en dissoudre un grand nombre. Mais, si elle agit seulement comme dissolvant sur les chlorures qui cristallisent par évaporation,

comme celui de potassium, elle paraît agir chimiquement sur d'autres. Quand on évapore, par exemple, la dissolution de chlorure d'aluminium, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste de l'alumine :



On a une réaction semblable avec le chlorure de magnésium.

Quelques chlorures sont immédiatement décomposés par l'eau ; il se forme alors de l'acide chlorhydrique et un *oxychlorure* indécomposable par l'eau : c'est ainsi qu'on obtient la *poudre d'algaroth* SbO^2Cl (985) en versant dans l'eau du chlorure d'antimoine dissous dans l'acide chlorhydrique :

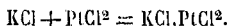


556. Classification des chlorures. — Les chlorures peuvent être divisés en classes comme les oxydes et les sulfures.

CHLORURES BASIQUES. — Ce sont ceux qui, comme les chlorures de potassium ou de sodium, jouent le rôle de corps électro-positifs, par rapport à d'autres chlorures électro-négatifs, comme le bichlorure de platine.

Ils contiennent, en général, équivalents égaux de chlore et de métal.

CHLORURES ACIDES. — Les chlorures acides sont formés par les métaux qui donnent avec l'oxygène des oxacides : tels sont l'antimoine, l'étain, l'or et le platine. Le bichlorure de platine, versé dans une dissolution de chlorure de potassium, joue le rôle d'acide vis-à-vis de ce dernier, et donne un précipité jaune de chlorure double de platine de potassium :



Avec le chlorhydrate d'ammoniaque, le chlorure d'étain donne un chlorure double volatil, cristallisant en octaèdres réguliers $\text{AzH}^4\text{Cl}, \text{SnCl}^2$.

CHLORURES SALINS. — Les chlorures salins résultent de la combinaison d'un chlorure basique avec un chlorure acide. Tels sont les chlorures doubles de platine et de potassium, ou d'étain et d'ammonium.

Tel est également le chlorure double d'aluminium et de sodium $\text{NaCl}, \text{Al}^2\text{Cl}^3$, que l'on emploie dans la préparation de l'aluminium.

CHLORURES INDIFFÉRENTS. — On appelle ainsi ceux qui se combinent indifféremment avec les chlorures basiques ou avec les chlorures acides : tels sont les chlorures de magnésium et de manganèse.

Les chlorures singuliers ne se combinent pas avec les autres chlorures.

557. Applications. — Les usages des chlorures seront indiqués avec détail à propos de chacun d'eux. Rappelons seulement qu'on prépare le baryum en décomposant le chlorure de baryum par la pile (550), et le magnésium en décomposant le chlorure de magnésium par le sodium (852).

CHAPITRE III

COMPOSITION DES SELS. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — LOIS DE BERTHOLLET.
ÉQUIVALENTS.

COMPOSITION DES SELS

558. Définition des sels. — Lavoisier a, le premier, donné le nom de *sel* au produit de la combinaison d'un *acide* avec une *base*. Avant lui, on appelait sel tout corps solide, soluble dans l'eau et susceptible de cristalliser ; l'acide tartrique, la baryte, le sucre, étaient réunis dans le groupe des sels, malgré les différences essentielles qui les éloignent les uns des autres.

La définition de Lavoisier ne comprend que les composés contenant un acide et une base oxygénés. Or nous avons vu que le soufre peut former des sulfures électro-négatifs ou *sulfacides*, tels que ceux d'or et d'étain, susceptibles de se combiner avec des sulfures électro-positifs ou *sulfobases*, comme ceux de potassium ou de sodium. Certains chlorures, comme celui de platine, jouent, de même, le rôle d'acide vis-à-vis du chlorure de potassium. Le produit de ces combinaisons semble mériter aussi le nom de sel, que l'on donne alors par extension à tout corps formé par l'union d'un composé binaire électro-négatif avec un composé binaire électro-positif. Les sels oxygénés sont appelés des *oxysels*, et l'on désigne les autres, suivant leur composition, par les noms de *sulfosels* ou de *chlorosels*.

Les oxysels, étant de beaucoup les plus importants, sont les seuls dont nous ayons à nous occuper ici.

Des définitions précédentes il résulterait que le chlorure de sodium (sel marin) ne serait pas un sel ; mais les chlorures et les sulfures solubles et susceptibles de cristalliser à l'état anhydre par évaporation de leur dissolution se comportent dans leurs dissolutions comme de véritables sels ; ils en possèdent les propriétés générales.

559. Sels neutres. — La définition même des sels indique leur mode de préparation le plus naturel : on fait réagir la base sur l'acide.

Quand on verse avec précaution une dissolution de potasse caustique dans de l'acide sulfurique étendu (*fig. 254*), il arrive un moment où l'acidité de l'acide sulfurique est neutralisée par l'alcalinité de la potasse. L'acide rougissait le papier bleu de tournesol, la base ramenait au bleu le papier rouge : la liqueur n'a plus actuellement d'action sur le tour-

nesol ; le papier rouge y reste rouge, le papier bleu y reste bleu. On appelle *sulfate neutre* de potasse le sel dans lequel l'acide et la base se neutralisent ainsi. On obtient des résultats analogues en employant, pour

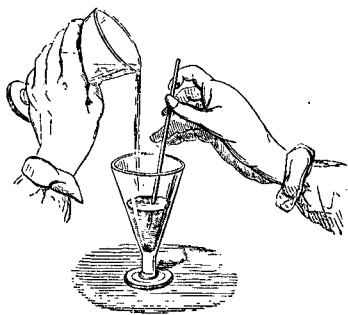


Fig. 254. — Neutralisation de l'acide sulfurique par la potasse.

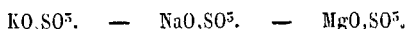
neutraliser l'acide sulfurique, une autre base énergique, telle que la soude, la chaux, la magnésie ou l'oxyde d'argent.

En est-il de même quand on fait réagir sur ce même acide un oxyde moins énergique, celui de zinc ou de cuivre ?

Si l'oxyde est en excès, ou au moins en quantité suffisante, on obtient encore un sel dans lequel l'acide est *saturé* d'oxyde : c'est le sulfate de zinc ou le sulfate de cuivre ordinaire du commerce ;

mais le sel rougit toujours la teinture bleue de tournesol. Si donc on ne considérait que la réaction sur le tournesol, on n'aurait de sulfates neutres que ceux dans lesquels entre une base énergique. Cependant le sulfate de cuivre et le sulfate de zinc se conduisent dans les réactions chimiques comme les sels de potasse, de soude et de magnésie.

Ils ont d'ailleurs la même composition. En effet, Berzelius, en analysant les sulfates neutres de potasse, de soude et de magnésie, a trouvé que dans ces sels *la quantité d'oxygène de l'acide est triple de la quantité d'oxygène de la base* ; c'est ce qui se trouve traduit dans la formule :



En analysant ensuite le sulfate de zinc et le sulfate de cuivre du commerce, il a reconnu que ces sels ont encore la même composition : le rapport de la quantité d'oxygène de l'acide à la quantité d'oxygène de la base y est aussi de 3 à 1. Pour rappeler, par le nom même, cette analogie de composition et de propriétés chimiques, on est convenu d'appeler sulfates neutres tous ceux dans lesquels l'acide est ainsi saturé par la base.

Si on ne peut pas reconnaître la neutralité des sels, c'est-à-dire l'état de saturation complète de l'acide par la base, au moyen de l'action sur la teinture de tournesol, cela tient à ce que cette teinture est elle-même un sel formé par la combinaison d'un acide organique, l'acide *litmique*, avec la chaux. — L'acide litmique est rouge ; il forme avec les bases énergiques, comme la potasse et la soude, des sels bleus ; il donne, au contraire, avec les bases faibles, comme l'oxyde de zinc ou l'oxyde de cuivre, des sels plus ou moins rouges.

Quand on fait réagir sur le tournesol bleu le sulfate neutre de potasse,

par exemple, l'acide sulfurique et la potasse dégagent plus de chaleur en se combinant ensemble qu'ils n'en produiraient en se combinant l'un avec la chaux, l'autre avec l'acide litmique, on n'a aucune action sur le tournesol, qui garde sa teinte bleue. Mais, si l'on fait réagir le sulfate de cuivre sur le tournesol, l'acide sulfurique, dégagent plus de chaleur en se combinant avec la chaux qu'avec l'oxyde de cuivre, s'empare de cette base, et il se forme du sulfate de chaux et du litmate rouge de cuivre. L'apparition de cette coloration est donc le résultat d'une décomposition analogue à toutes celles que l'on peut obtenir en mettant en contact deux sels différant par leur acide et par leur base; l'action de la matière colorante change avec la nature de la base du sel, sans que pour cela l'état de saturation de l'acide ait varié.

Pour montrer toute l'insuffisance des caractères que l'on voudrait tirer de l'action sur les matières colorantes végétales, il suffit de remarquer que l'acide borique qui, rougit le tournesol comme les acides, bleuit la solution alcoolique de bois de campêche, comme le font les alcalis.

Nous définirons donc la neutralité des sels par les considérations tirées de leur composition et non de leur action sur la teinture de tournesol. Nous appellerons *sulfates neutres* les sulfates dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est triple de la quantité d'oxygène de la base.

AZOTATES. — Si, au lieu de l'acide sulfurique, on cherche à saturer l'acide azotique par une base énergique, comme la potasse, la soude, la magnésie ou l'oxyde d'argent, on a encore des sels parfaitement neutres aux papiers réactifs. Ces sels contiennent cinq fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base: cette composition est aussi celle des azotates obtenus en saturant l'acide azotique par l'oxyde de zinc ou l'oxyde de cuivre, quoique les sels ainsi préparés rougissent la teinture de tournesol. On est donc conduit à appeler *azotates neutres* ceux dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est quintuple de celle de la base.

CARBONATES. SULFITES. — Si la teinture de tournesol ne suffit pas pour caractériser les sels neutres, elle a pu, du moins dans le cas des sels à acide énergique, servir pour reconnaître le type des sels neutres; mais on est obligé de renoncer complètement à son emploi quand il s'agit de sels à acide faible, comme l'acide sulfureux ou l'acide carbonique; car alors la combinaison de l'acide avec la potasse ou la soude a toujours une réaction alcaline. Dans ce cas, ce n'est que par l'analyse d'un grand nombre de sels trouvés dans la nature, ou obtenus artificiellement, que l'on peut trouver la formule générale des sels dans lesquels l'acide est saturé par la base.

Les carbonates naturels de chaux, de magnésie, de manganèse, de fer et de zinc, contiennent deux fois plus d'oxygène dans leur acide que dans leur base; on doit d'ailleurs admettre que l'acide y est saturé, car ces oxydes ne forment qu'un seul carbonate. On est ainsi conduit à définir

comme *carbonates neutres* ceux dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est *double* de celle de la base.

Pour une raison semblable, on appelle *sulfites neutres* ceux dans lesquels la quantité d'oxygène de l'acide est *double* de celle de la base.

Le tableau suivant donne le rapport de la quantité d'oxygène de l'acide à la quantité d'oxygène de la base dans les principaux sels neutres :

GENRE DU SEL.	RAPPORT.	FORMULES.	GENRE DU SEL.	RAPPORT.	FORMULES.
Sulfates.	5 à 1	MO,SO ⁵	Pyrophosphates.	5 à 2	2MO,PhO ⁵
Sulfites.	2 à 1	MO,SO ³	Phosphates ordinaires.	5 à 5	3MO,PhO ⁵
Azotates.	5 à 1	MO,AzO ⁵	Carbonates.	2 à 1	MO,CO ²
Chlorates.	5 à 1	MO,ClO ⁵	Silicates.	2 à 1	MO,SiO ²
Métaphosphates.	5 à 1	MO,PhO ⁵	Borates.	5 à 1	MO,BoO ⁵

560. Loi de Berzelius ou loi de composition des sels. — La loi de composition des sels, heureusement traduite par les formules symboliques dans le tableau précédent, s'exprime de la manière suivante :

DANS TOUS LES SELS NEUTRES, IL Y A UN RAPPORT CONSTANT ET SIMPLE ENTRE LE POIDS DE L'OXYGÈNE DE L'ACIDE ET CELUI DE L'OXYGÈNE DE LA BASE.

D'après ce que nous venons de dire, on voit que l'on doit appeler *sels acides* ceux dans lesquels le rapport de la quantité d'oxygène de l'acide à la quantité d'oxygène de la base est supérieur au rapport établi dans les sels neutres du même genre. Quand, au contraire, on trouve un rapport inférieur à celui-là, on a un *sel basique*.

Il faut remarquer que souvent l'eau joue le rôle de base, et que, par suite, beaucoup de sels que nous regardons comme acides peuvent être considérés comme des sels neutres, dans lesquels un équivalent de base métallique est remplacé par un équivalent d'eau basique ; c'est ce qui arrive pour le bisulfate de potasse KO,HO,2SO⁵ ou mieux KO,HO,S²O⁶.

Dans un grand nombre de sels basiques, l'eau (oxyde indifférent) joue, au contraire, le rôle d'acide. Ainsi, le carbonate d'oxyde de cuivre 2CuO,HO,CO² peut être regardé comme une combinaison du carbonate neutre d'oxyde de cuivre avec l'hydrate de cette même base $\left. \begin{array}{l} \text{CuO,CO}^2 \\ \text{CuO,HO} \end{array} \right\}$.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES SELS

561. Propriétés physiques. — Les sels sont solides à la température ordinaire; ils cristallisent quand on les place dans des conditions convenables; ils sont inodores, à l'exception de quelques sels ammoniacaux.

SAVEUR. — Les sels insolubles sont nécessairement dénués de saveur. — La saveur des sels solubles dépend de la nature de leur base.

Les sels de soude ont une saveur salée.

- | | | |
|---------------------|---|-----------------------------------|
| — de magnésio | — | amère. |
| — d'alumine | — | astringente. |
| — de plomb | — | sucrée d'abord, puis astringente. |
| — de fer, de cuivre | — | } métallique désagréable. - |
| — de mercure, etc. | — | |

COULEUR. — Les sels les plus nombreux sont formés par des acides incolores. Quand ces sels sont anhydres, ils sont généralement blancs, quelle que soit la nature de l'acide et celle de la base ; ainsi les sulfates anhydres de cuivre et de fer sont blancs. Il n'en est plus de même quand le sel est hydraté ; sa couleur varie avec la nature de la base, elle ne dépend pas de la nature de l'acide incolore ; ainsi :

Les sels hydratés de protoxyde de fer sont verts.		
—	de sesquioxyde de fer	— jaune rougeâtre.
—	de cuivre	— bleus.
—	d'or	— jaune clair.
—	de platine	— rouge orangé.

Les hydrates ont la même couleur que les sels de même base.

Cette couleur est un des caractères qui permettent de reconnaître la nature de la base d'un sel.

Quand l'acide est coloré, les sels qu'il forme le sont toujours, qu'ils soient anhydres ou hydratés ; c'est ainsi que les chromates sont colorés en jaune ou en jaune rougeâtre.

562. Solubilité dans l'eau. — L'eau dissout tous les azotates neutres, sans exception ; elle dissout aussi les sulfates, sauf ceux de baryte et de plomb. Quant aux sels formés par les acides phosphorique, carbonique, borique ou silicique, ceux qui contiennent la potasse, la soude ou l'ammoniaque, sont seuls solubles.

La solubilité d'un sel dans l'eau varie en général avec la température. Pour le plus grand nombre, elle augmente quand la température s'élève. L'azotate de potasse, par exemple, est peu soluble à froid ; il l'est, au contraire, indéfiniment à la température d'ébullition. — Quelquefois, cependant, il en est tout autrement : ainsi le sel marin est à peu près également soluble dans l'eau à toute température ; le sulfate de chaux est moins soluble à chaud qu'à froid. Le sulfate de soude a une solubilité qui va en augmentant jusqu'à la température de 33°, et qui diminue ensuite, ainsi qu'on peut le voir dans le tableau suivant :

POIDS DE SULFATE DE SOUDE CRISTALLISÉ, DISSOUS DANS 100 GR. D'EAU.			
TEMPÉRATURE.	GR.	TEMPÉRATURE.	GR.
0°	12,17	55°88	312,11
12°	26,50	40°	291,00
25°	99,50	50°	262,00
50°,75	215,77	60°	244,00
51°,84	270,22	70°	229,00
52°,75	522,12	105°	210,00

Quand l'eau a dissous toute la quantité de sel qu'elle peut contenir à une température donnée, elle est dite *saturée*.

Pour connaître la solubilité d'un sel dans l'eau à une température donnée, le moyen le plus simple consiste à mettre l'eau en contact avec un excès de sel, et à l'agiter de temps en temps. On prend ensuite un poids déterminé P de cette dissolution, et, en l'évaporant à siccité, on

détermine le poids P' du sel, et par différence le poids $P - P'$ de l'eau qui avait été nécessaire pour le dissoudre. $\frac{P'}{P - P'}$ donne alors le rapport du poids du sel au poids de l'eau.

La connaissance de la solubilité des principaux sels est importante; elle est souvent utilisée, soit pour préparer des sels peu solubles, soit pour séparer des sels inégalement solubles qui se trouvent mélangés.

563. Courbes de solubilité. — On peut représenter graphiquement la relation qui existe entre la quantité de sel dissoute dans un poids connu d'eau et la température correspondante. Pour cela, on prend un papier quadrillé, et on convient que les distances qui séparent les points de division équidistants, pris sur une ligne droite horizontale, représentent

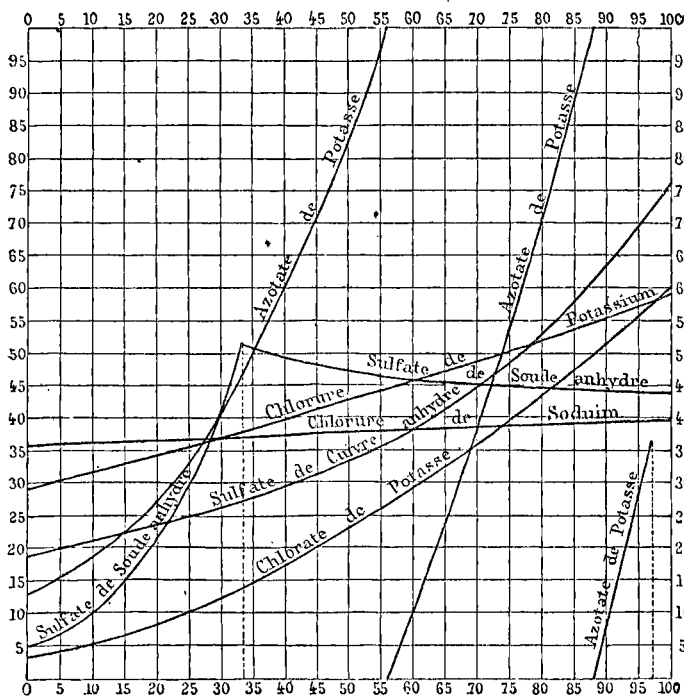


Fig. 255. — Courbes de solubilité des sels.

chacune un degré du thermomètre; puis, sur les verticales menées par ces points de division, on prend des longueurs proportionnelles au poids du sel dissous dans un même poids d'eau à ces différentes températures. En joignant ensuite par un trait continu les extrémités des longueurs ainsi déterminées, on a la *courbe de solubilité* de ce sel (fig. 255). — II

n'est pas nécessaire, pour construire cette courbe, de connaître les quantités de sel dissoutes à toutes les températures; il suffit d'avoir un petit nombre de déterminations directes convenablement espacées. La courbe, une fois construite, peut servir pour reconnaître la solubilité aux températures intermédiaires; on l'obtient en mesurant, sur la verticale du point qui correspond à cette température, la longueur comprise entre la courbe et la ligne des températures.

SOLUBILITÉ DANS LES DISSOLUTIONS SALINES. — L'eau saturée d'un sel peut encore dissoudre un autre sel. Ainsi, une dissolution saturée de nitre peut dissoudre du chlorure de potassium ou du chlorure de sodium.

Si le nouveau sel ne diffère de celui de la dissolution que par son acide, il y sera, en général, moins soluble que dans l'eau pure; ainsi l'eau saturée de chlorure de potassium dissout moins de nitre que l'eau.

Si le nouveau sel diffère du premier par son acide et par sa base, il sera, au contraire, plus soluble dans la dissolution saline que dans l'eau pure: c'est ainsi que, en ajoutant du sel marin à une eau saturée de nitre, on a une liqueur capable de dissoudre de nouvelles quantités d'azotate de potasse. — On explique ce phénomène en admettant que le chlorure de sodium, réagissant sur l'azotate de potasse, l'a partiellement décomposé; il s'est produit du chlorure de potassium et de l'azotate de soude; de sorte que la liqueur ne contient plus qu'une quantité de nitre insuffisante pour la saturer. On conçoit donc qu'elle en puisse dissoudre de nouveau; il y a en réalité quatre sels en présence.

564. Sursaturation. — Une dissolution saline, saturée d'un sel plus soluble à chaud qu'à froid, abandonne d'ordinaire, en se refroidissant, une partie du corps qu'elle contenait, de manière à ne retenir que la quantité de matière qui s'y serait dissoute à cette température. C'est sur cette propriété qu'est fondé le mode de cristallisation le plus généralement employé dans nos laboratoires et dans l'industrie (alun, nitre, borax). Cependant, lorsque le liquide n'est pas en contact avec un excès de sel cristallisé, il arrive parfois que le refroidissement n'amène pas de cristallisation. On dit alors que la liqueur est *sursaturée*. C'est un phénomène que présentent constamment le sulfate de soude, l'hyposulfite de soude, l'alun ammoniacal, et un très-grand nombre d'autres sels. Ces dissolutions sursaturées se conservent sans cristalliser, entre des limites de température déterminées, qui dépendent de la nature du sel dissous; la cristallisation n'est alors provoquée que par un cristal du sel contenu dans la dissolution ou par un cristal d'un sel isomorphe. Le sulfate de soude, cristallisé à chaud et contenant moins d'équivalents d'eau que le sulfate ordinaire, ne détermine pas la cristallisation de la dissolution sursaturée et froide de ce sulfate.

Quand l'abaissement de température est plus considérable, la solution se prend elle-même en masse; aussi la solution de sulfate de soude sur-

saturée à 55° peut rester sans cristalliser à la température de 15°, mais elle cristallise d'elle-même à 8°.

Pour constater ce phénomène, on met dans une fiole (*fig. 256*) une dissolution saturée à chaud de sulfate de soude, on fait bouillir quelques instants la liqueur pour qu'il ne puisse pas rester de cristaux adhérents aux parties supérieures de la fiole, puis on la recouvre avec un peu de papier humide. Le liquide peut alors être refroidi sans qu'il y ait cristallisation ; mais, si l'on vient à introduire, à l'aide d'une baguette de verre (*fig. 257*), une parcelle cristalline de sulfate de soude dans la liqueur, on voit la cristallisation se produire et se propager rapidement du cristal introduit jusqu'aux parois du vase ¹.

Cette solidification rapide permet d'apprécier facilement, à l'aide d'un



Fig. 256. — Conservation d'une dissolution sursaturée.

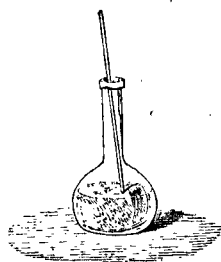


Fig. 257. — Cristallisation de la dissolution saturée.

thermomètre ou simplement de la main, le dégagement de chaleur qui accompagne le passage du sulfate de l'état liquide à l'état solide. Ce dégagement n'est pas appréciable dans les cristallisations ordinaires, parce qu'il se produit avec une extrême lenteur, et, par suite, ne peut avoir pour effet que de ralentir la vitesse de refroidissement de la dissolution.

M. Gernez a utilisé les propriétés des dissolutions sursaturées pour séparer des sels mélangés et préparer des sels d'une grande pureté.

565. Propriétés chimiques. — L'eau n'agit pas toujours comme simple dissolvant ; la combinaison chimique du sel avec l'eau joue souvent aussi un rôle ; grâce à elle, les dissolutions salines sont moins volatiles que l'eau pure, et, par suite, elles n'entrent en ébullition qu'à une température supérieure à 100°, comme l'indique le tableau suivant :

POIDS DE SEL DISSOUS DANS 100 GR. D'EAU.	TEMPÉRATURE GR. D'ÉBULLITION.	POIDS DE SEL DISSOUS DANS 100 GR. D'EAU.	TEMPÉRATURE GR. D'ÉBULLITION.
Carbonate de soude. . .	48,5 104°,6	Azotate de soude. . .	224,8 121°,0
Chlorure de potassium. .	48,4 108°,5	Carbonate de potasse. .	205,0 155°,0
Chlorure de sodium. . .	41,2 108°,4	Azotate de chaux. . .	562,0 151°,0
Azotate de potasse. . .	555,1 115°,9	Chlorure de calcium. .	525,0 179°,5

¹ Il arrive quelquefois que la cristallisation se produit au moment où l'on enlève le papier qui recouvrait la fiole : c'est qu'il est tombé alors une parcelle du sulfate de soude, qui existe d'ordinaire en suspension dans l'atmosphère (M. Gernez).

L'eau dissout, sans les décomposer, les sels neutres à base et acide forts, mais elle décompose, quand elle est en proportion considérable, les sels à acide et base faibles : ex. : acétate de sesquioxyde de fer. L'eau en excès décompose *complètement* les sels acides à acide monobasique : ex. : bi-acétates ; elle décompose *partiellement* les sels acides à acide polybasique (M. Berthelot).

MÉLANGES RÉFRIGÉRANTS. — Un sel, en se dissolvant dans l'eau, c'est-à-dire en passant de l'état solide à l'état liquide, absorbe de la chaleur ; mais si, en même temps, il se combine avec l'eau, il y a dégagement de chaleur, de sorte que le résultat observé sera tantôt un abaissement, tantôt une élévation de température.

Si le sel est très-avide d'eau, il y a, par le fait de la combinaison, un dégagement de chaleur supérieur à la chaleur absorbée par le changement d'état du corps solide ; il en résulte une élévation de température. C'est ce qui se produit, quand on dissout dans l'eau du sulfate de soude ou du chlorure de calcium *desséchés*.

Si le sel ne se combine pas, ou se combine difficilement avec l'eau, c'est-à-dire s'il contient toute la quantité d'eau qu'il pourrait prendre en cristallisant à la même température, ou s'il cristallise anhydre au milieu de l'eau, le changement d'état du corps produit nécessairement un abaissement de température. C'est ce qui arrive quand on dissout dans l'eau du sulfate de soude ou du chlorure de calcium *cristallisés*. On pourra donc constater une élévation ou un abaissement de température, suivant que l'effet physique ou chimique l'emportera.

On utilise l'abaissement de température qui se produit pendant la dissolution de certains sels, pour obtenir des mélanges réfrigérants. Lorsqu'on remplace l'eau par de la glace ou de la neige, l'abaissement de température est encore plus considérable.

Les principaux mélanges réfrigérants sont les suivants :

MATIÈRES MÉLANGÉES.	POIDS RELATIFS.	ABAISSEMENT DE TEMPÉRATURE.
Sel marin.	1	} de 0° à — 17°
Neige.	1	
Chlorure de calcium cristallisé.	3	} de 0° à — 43°
Neige.	1	
Azotate d'ammoniac.	1	} de + 10° à — 15°
Eau.	1	
Acide chlorhydrique ordinaire.	5	} de + 10° à — 16°
Sulfate de soude cristallisé.	8	

EAU DE CRISTALLISATION. — La combinaison de l'eau avec certains sels est encore mise en évidence dans la cristallisation. Lorsqu'on évapore une dissolution saline, le sel se dépose peu à peu ; quelquefois les cristaux qui se forment ne contiennent pas d'eau, on dit alors qu'ils sont *anhydres* ; mais le plus souvent le sel cristallise avec un certain nombre d'équivalents d'eau pour 1 équivalent de sel. Ce nombre est toujours le même

quand la cristallisation se fait dans les mêmes conditions, mais il varie avec la température à laquelle elle se produit. Ainsi le sulfate de magnésie cristallise avec 7 équivalents d'eau à la température ordinaire, et avec 12 équivalents au-dessous de 0°.

EAU BASIQUE. EAU ACIDE. — L'eau joue dans certains sels deux rôles très-différents : une partie peut y entrer comme eau de cristallisation, tandis qu'une autre peut y jouer le rôle de base ou celui d'acide; c'est ce que nous avons déjà constaté à propos des pyrophosphates et des phosphates ordinaires. Le phosphate de soude du commerce contient 25 équivalents d'eau (24 équivalents d'eau de cristallisation et 1 équivalent d'eau basique); sa formule est $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PhO}^3 + 24\text{HO}$.

En chauffant ce sel à 200°, on lui fait perdre 24 équivalents d'eau sans altérer ses propriétés; car, si on le redissout, il peut cristalliser de nouveau, avec sa constitution primitive. Mais, si on le porte au rouge, on lui fait perdre son dernier équivalent d'eau, et alors sa constitution est complètement changée. En effet, le sel redissous dans l'eau cristallise par évaporation en donnant un pyrophosphate $2\text{NaO}, \text{PhO}^3 + 10\text{HO}$, qui diffère du premier phosphate, non-seulement par sa composition, mais aussi par sa forme cristalline et par ses propriétés chimiques.

EAU MÉCANIQUEMENT INTERPOSÉE. — Les cristaux qui se forment dans une dissolution emprisonnent fréquemment, entre leurs lamelles, de petites quantités de la dissolution (*eau mère*) qui les baigne. Cette eau, mécaniquement interposée, contient naturellement toutes les matières étrangères qui se trouvaient dans la dissolution. De là l'impureté d'un grand nombre de substances cristallisées. On les purifie en les redissolvant dans l'eau pure : la petite quantité des matières étrangères, se répandant dans toute la masse du liquide, fournit une eau mère moins impure, de sorte que les cristaux provenant de cette nouvelle cristallisation seront plus purs, surtout si on a soin d'agiter la masse pendant la cristallisation, de manière à empêcher la formation de gros cristaux.

Si on chauffe les cristaux des sels anhydres, emprisonnant entre leurs lamelles de petites quantités d'eau mécaniquement interposée, cette eau se réduit en vapeur, dont la force élastique détermine la rupture des lamelles entre lesquelles elle était emprisonnée : de là de petites explosions connues sous le nom de *décrépitation*. Le sel marin et l'azotate de plomb décrépitent fortement quand on les projette sur des charbons ardents.

DÉLIQUESCENCE. EFFLORESCENCE. — Certains sels très-avides d'eau, exposés à l'air, en absorbent la vapeur d'eau et se liquéfient peu à peu; on les appelle sels *déliquescents* : tels sont l'azotate de chaux et le chlorure de calcium. D'autres, au contraire, abandonnent leur eau de cristallisation quand l'air n'est pas très-humide; on les appelle sels *efflorescents* : tel est le carbonate de soude cristallisé.

Lorsqu'on place un sel efflorescent dans un tube large où l'on fait le vide, et qui contient un petit manomètre à mercure, on constate que le

sel hydraté émet de la vapeur d'eau, dont la tension croît avec la température de l'appareil, et que cette tension reste constante pour une température donnée. Quand on abaisse la température, la tension de la vapeur d'eau émise diminue, le sel effleuré absorbant la vapeur qu'il avait émise quand on élevait la température.

Dans l'air, les phénomènes se passent de la même manière; le sel s'effleurit quand la tension de la vapeur qu'il peut émettre à la température ambiante est supérieure à la tension de la vapeur d'eau existant dans l'atmosphère. Le sel effleuré absorbe au contraire de la vapeur d'eau, contenue dans l'atmosphère, quand la force élastique de cette dernière est supérieure à celle que peut émettre le sel dans les mêmes conditions. *L'efflorescence des sels est donc un phénomène de dissociation.*

Si le sel forme plusieurs hydrates définis, comme le phosphate de soude, qui peut former avec l'eau un phosphate hydraté ($2\text{NaO}, \text{H}_2\text{O}, \text{PhO}^3 + 24\text{H}_2\text{O}$) contenant 62,8 pour 100 d'eau, ou un phosphate ($2\text{NaO}, \text{H}_2\text{O}, \text{PhO}^3 + 14\text{H}_2\text{O}$) contenant 50 pour 100 d'eau, suivant que la cristallisation se produit à la température ordinaire ou au-dessus de 51° , on constate, en déterminant l'efflorescence du premier sel, qu'il se conduit comme une combinaison d'eau et de phosphate à 14 équivalents d'eau tant que le résidu solide contient plus de 50 pour 100 d'eau; mais, si on enlève de plus en plus de vapeur, il arrive un moment où la tension diminue et prend alors une valeur moindre qui reste elle-même constante par une température donnée, c'est alors le sel à 14 équivalents d'eau qui se dissocie à son tour et se conduit comme une combinaison d'eau et de phosphate anhydre. La mesure de la tension de la vapeur d'eau, émise par les sels hydratés, peut servir à vérifier l'existence des divers hydrates qu'un sel peut former (M. H. Debray).

FUSION AQUEUSE. FUSION IGNÉE. — Quand on chauffe un sel hydraté, il commence souvent par fondre, quand l'eau de cristallisation est suffisante pour dissoudre le sel anhydre : on dit alors qu'il subit la *fusion aqueuse*. Si la température s'élève, l'eau s'évapore et le sel reprend l'état solide en devenant anhydre. Le sel anhydre, fortement chauffé, fond, s'il n'est pas décomposable; il éprouve alors la *fusion ignée*. Beaucoup de sels hydratés peuvent donc subir deux fusions distinctes, tandis que les sels anhydres n'en peuvent éprouver qu'une seule.

Certains sels hydratés soumis à l'action de la chaleur perdent de l'eau sans fondre : tel est le gypse ($\text{CaO}, \text{SO}^3 + 2\text{H}_2\text{O}$), qui cristallise en lamelles incolores. Ces lamelles, chauffées sur une lampe à alcool, deviennent opaques en perdant leur eau.

566. Décomposition des sels par la chaleur. — La chaleur décompose en général les sels qui contiennent un acide volatil uni à une base fixe, ou une base volatile combinée à un acide fixe. Tel est le cas du carbonate de chaux, qui, chauffé, donne de l'acide carbonique et laisse de la chaux vive. Tel est aussi celui du phosphate d'ammoniaque,

qui, sous l'influence de la chaleur, dégage de l'ammoniaque et donne de l'acide phosphorique vitreux (225).

La chaleur décompose également les sels dont l'acide ou la base sont décomposables ; ainsi les azotates sont tous décomposés à une température peu élevée ; les sulfates le sont au rouge, sauf ceux qui contiennent des bases énergiques. En général, les bases fixes donnent de la stabilité aux acides, et les acides fixes en donnent aux bases ; aussi les carbonates alcalins, de même que la plupart des phosphates, des borates et des silicates, résistent à l'action de la chaleur.

567. Décomposition des sels par l'électricité. — L'électricité de la pile décompose tous les sels : l'acide et l'oxygène de la base se portent au pôle positif, tandis que le métal se porte au pôle négatif. C'est ce que l'on constate en plongeant deux lames de platine A, B, formant les pôles d'une pile, dans une dissolution de sulfate de cuivre (fig. 258) ; la

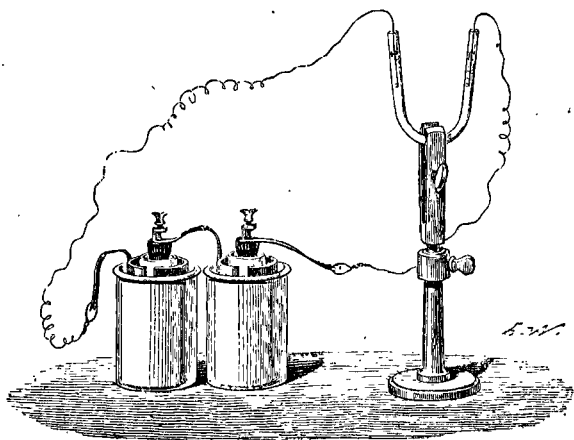


Fig. 258. — Décomposition du sulfate de cuivre par la pile.

ame négative se recouvre de cuivre rouge, et de l'oxygène se dégage au pôle positif, en même temps que l'acide sulfurique s'y accumule.

La *galvanoplastie*, la *dorure* et l'*argenture*, sont fondées sur cette décomposition des sels par la pile.

SELS ALCALINS. — Si l'on remplace dans le tube en U le sel de cuivre par un sel alcalin, le sulfate de potasse, par exemple, la réaction paraît au premier abord toute différente : on voit, dès que le courant passe, des bulles d'oxygène se dégager autour de la lame positive, et des bulles d'hydrogène autour de la lame négative. De plus, en même temps que l'acide sulfurique devient libre au pôle positif, la branche négative se charge de potasse ; on le reconnaît immédiatement, si on a la précau-

tion de mêler à la dissolution saline du sirop de violettes, qui se colore en rouge au contact de l'acide, et en vert au contact de l'alcali.

Il semble donc que l'acide et la base du sel se sont simplement séparés sous l'action du courant électrique. Il n'en est rien en réalité, l'effet de la pile a été le même que dans l'expérience précédente ; mais le potassium a décomposé l'eau autour du pôle négatif, et s'est transformé en potasse, mettant l'hydrogène en liberté : la potasse est donc ici produite par une action secondaire.

Pour prouver que les choses se passent bien ainsi, il suffit de recommencer l'expérience en plaçant le sulfate de potasse dans un vase V (fig. 259), où le pôle négatif est formé par une colonne de mercure con-

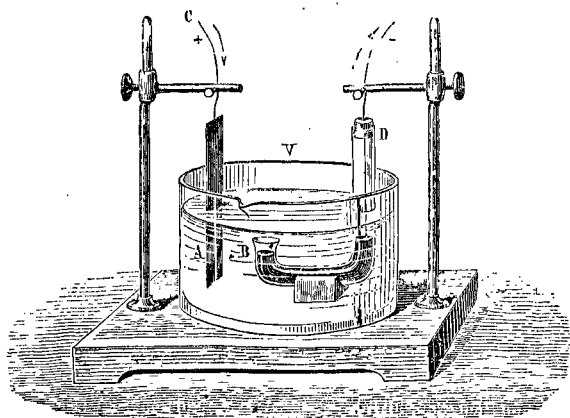


Fig. 259. — Décomposition du sulfate de potasse par la pile.

tenue dans un tube recourbé DB ; le potassium vient se dissoudre dans le mercure, et, tant qu'il n'y est pas en trop grande quantité, il ne se forme pas d'hydrogène, parce que l'amalgame ne décompose l'eau que lorsqu'il est très-riche en potassium.

La décomposition des sels alcalins n'est pas le seul cas où le passage du courant soit accompagné d'une action secondaire ; en effet, quand on décompose par la pile une dissolution d'acétate neutre de plomb, le métal se porte au pôle négatif, tandis que l'acide acétique et l'oxygène vont au pôle positif ; mais tout l'oxygène ne se dégage pas ; une partie de ce gaz se porte sur la base de l'acétate, de sorte qu'on a sur l'électrode positive un dépôt de bioxyde de plomb.

568. Équivalents électro-chimiques. Loi de Faraday. — Faraday, en faisant passer un même courant à travers une série d'appareils contenant : l'un de l'eau acidulée, l'autre des sels fondus et anhydres, a constaté que, pour un équivalent d'hydrogène mis en liberté dans le

vase à eau acidulée, il y avait un équivalent de métal déposé dans chacun des autres vases. Il a nommé *équivalents électro-chimiques* des corps les poids ainsi obtenus. La loi générale découverte par Faraday peut s'énoncer ainsi : *Un même courant, qui traverse plusieurs sels, décompose des poids équivalents de ces sels.*

569. Action de l'oxygène et de l'air. — L'oxygène et l'air n'ont d'action sur les sels à la température ordinaire que lorsque l'acide ou la base sont susceptibles de se suroxyder; ainsi, au contact de l'air, les sulfites passent peu à peu à l'état de sulfates, et les sels de protoxyde de fer se transforment en sels de sesquioxyde.

Le chlore agit de la même manière en présence de l'eau, parce qu'en décomposant il met de l'oxygène en liberté (342).

570. Action des métaux. — Une lame de cuivre, plongée dans une dissolution d'un sel d'argent (*fig.* 260), décompose ce sel; le cuivre dé-

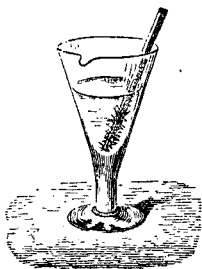


Fig. 260. — Décomposition d'un sel d'argent par une lame de cuivre.

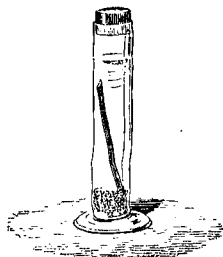
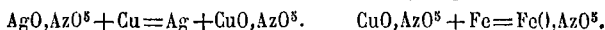


Fig. 261. — Décomposition d'un sel de cuivre par le fer.

place et remplace l'argent qui se dépose. Une lame de fer, plongée dans la dissolution du cuivre ainsi obtenue (*fig.* 261), déplace ce métal :



Lorsque le précipité forme une couche continue et adhérente à la surface du métal précipitant, comme cela se produit quand on plonge une lame de fer bien décapée dans du sulfate de cuivre, la réaction s'arrête au bout de quelques instants, parce qu'il n'y a plus contact entre le métal actif et la dissolution.

Ce mode de décomposition s'applique aux sels des métaux des trois dernières sections, comme l'indique le tableau suivant :

SELS PRÉCIPITABLES PAR LES MÉTAUX.

Sels d'étain. . . — d'antimoine. . . — de plomb. . . — de cuivre. . .	} précipités par le fer et } par le zinc.	Sels de mercure. { — d'or. { — d'argent. . . . { — de platine. . . {	précipités par le fer, le zinc et les métaux des sels qui précèdent. précipités par le fer, le zinc et les métaux des sels qui précèdent.
--	--	---	--

On emploie en métallurgie le fer (1090) ou le mercure (1091) pour précipiter l'argent. On emploie le cuivre pour précipiter l'argent dans l'affinage des métaux précieux (§ 1112).

Les sels des métaux des trois premières sections ne sont pas précipitables par les métaux plus oxydables, parce que ceux-ci décomposeraient l'eau avant d'agir sur le sel.

La décomposition des sels de plomb par le zinc donne du plomb cristallisé en lamelles, constituant ce que l'on appelle l'*arbre de Saturne*. Pour avoir un bel arbre de Saturne, on plonge dans une dissolution très-étendue d'acétate de plomb (fig. 262) une lame de zinc reposant sur plusieurs fils de laiton, destinés à former les branches de l'arbre : c'est sur ces fils que se dépose le plomb métallique en lamelles brillantes, groupées de manière à présenter l'aspect de feuilles de fougère.

Une goutte de mercure, placée au fond d'un vase contenant une dissolution étendue d'azotate d'argent, décompose ce sel et donne lieu à un dépôt d'argent qui s'amalgame avec le mercure, et cristallise en longues aiguilles figurant encore un arbre, connu sous le nom d'*arbre de Diane*.

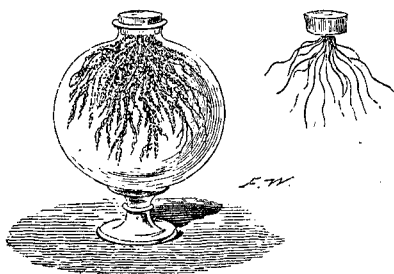


Fig. 262. — Arbre de Saturne.

Cette action des métaux sur les dissolutions salines a été signalée pour la première fois par *Richter*, de Berlin, en 1792. Ce chimiste remarqua que, dans ces réactions, le poids de l'acide et celui de l'oxygène contenu dans la base restent invariables; le poids du métal seul change.

Il en conclut la loi suivante :

Dans tous les sels d'un même genre, il y a un rapport constant entre le poids de l'acide et le poids de l'oxygène contenu dans la base. C'était un premier pas vers la loi de Berzelius que nous avons énoncée § 560.

571. Action des acides, des bases et des sels sur les sels.

— Quand on fait agir un acide sur un sel, il tend à s'emparer d'une partie de la base qu'il se partage avec l'acide de sel. Des phénomènes analogues se produisent quand on fait agir sur un sel une base ou un autre sel.

INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Quand le nouveau composé qui peut se produire est susceptible de s'éliminer de lui-même par suite soit de sa *volatilité*, soit de son *insolubilité*, la réaction continue jusqu'à ce qu'elle soit *complète*, et on obtient ainsi des décompositions très-nettes et très-complètes, que l'énergie relative des corps en présence ne pouvait faire prévoir. Cette influence des circonstances physiques sur les phénomènes chimiques a été reconnue par *Berthollet*, au commencement

de ce siècle; elle est résumée dans un petit nombre de lois que nous allons indiquer et qui sont connues sous le nom de LOIS DE BERTHOLLET.

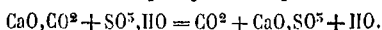
LOIS DE BERTHOLLET

ACTION DES ACIDES SUR LES SELS.

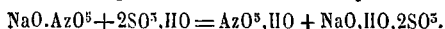
La décomposition d'un sel par un acide est complète chaque fois que la réaction peut déterminer la production d'un composé *insoluble* ou *volatil* : de là les trois lois suivantes :

572. 1° La décomposition d'un sel par un acide est complète, quand le nouvel acide est plus fixe que celui du sel.

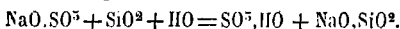
C'est sur cette loi qu'est fondée la préparation des acides volatils. En effet, l'acide *carbonique* s'obtient (131) en faisant réagir à froid un acide plus fixe que lui, l'acide sulfurique, par exemple, sur un carbonate :



L'acide *azotique* se prépare en faisant réagir l'acide sulfurique sur un azotate alcalin (190) : il faut ici chauffer le mélange, pour que l'acide azotique, qui bout à 86°, puisse se volatiliser complètement :



L'acide *sulfurique* lui-même peut être chassé de ses combinaisons par un acide plus fixe, comme l'acide phosphorique, l'acide borique ou l'acide silicique à une température élevée¹ :



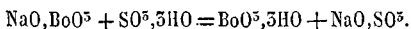
Remarque. En se fondant sur cette loi et sur les phénomènes de dissociation on peut expliquer pourquoi un courant prolongé de gaz acide sulfhydrique, passant dans une dissolution de carbonate de potasse, en chasse tout l'acide carbonique, bien que ces deux acides soient solubles et volatils à la température où on opère. Comme l'atmosphère qui, surnage la dissolution est formée d'acide sulfhydrique, il pourra y avoir dégagement de gaz acide carbonique, qui est volatil dans une atmosphère où sa tension est nulle, tandis que l'acide sulfhydrique dissous ne peut pas se volatiliser, le gaz non dissous ayant la même tension que le gaz dissous.

Si réciproquement on fait passer un courant prolongé de gaz acide carbonique dans une dissolution d'un sulfure alcalin, on pourra, pour les mêmes raisons, chasser tout l'acide sulfhydrique.

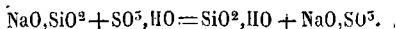
573. 2° La décomposition d'un sel par un acide soluble est complète, quand l'acide de ce sel est insoluble.

Exemple : quand on verse un acide soluble, comme l'acide sulfurique, dans une dissolution de borate de soude, il se précipite de l'acide borique, qui est très peu soluble dans l'eau froide :

¹ Le dégagement de l'acide chlorhydrique dans les émanations des volcans, et présence de cet acide dans les eaux thermales qui prennent naissance dans les volcans des Cordillères, dans le Rio-Vinagre, etc., résultent de l'action de roches très-siliceuses sur les chlorures alcalins en présence de l'eau (M. Boussingault).



De même, si l'on verse de l'acide sulfurique dans une dissolution de silicate de soude (*fig. 263*), l'acide *silicique* se précipite sous forme gélatineuse :



L'insolubilité détermine ici, lorsqu'on agit par voie humide, la précipitation de l'acide silicique par l'acide sulfurique, tandis que la volati-

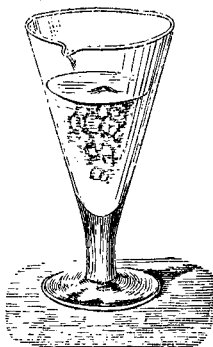


Fig. 263. — Précipité de silice gélatineuse.

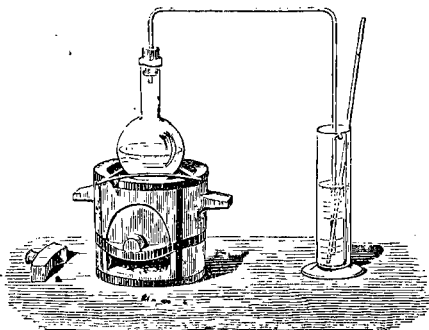
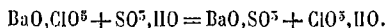


Fig. 264. — Décomposition des dissolutions salines par le gaz acide sulfhydrique.

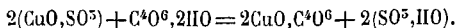
lité produit une réaction inverse quand on opère par voie sèche (**572**). Cela nous montre bien comment l'influence de circonstances purement physiques peut expliquer la production de phénomènes qui, au point de vue chimique, pourraient paraître contradictoires.

574. 3° La décomposition d'un sel par un acide est complète, quand cet acide peut former avec la base du sel un composé insoluble.

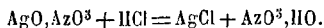
Si l'on verse, par exemple, de l'acide sulfurique en quantité suffisante dans une dissolution de chlorate de baryte, toute la baryte est précipitée à l'état de sulfate, et l'acide chlorique, mis en liberté (**358**), reste dans la liqueur :



L'acide oxalique versé dans une dissolution de sulfate de cuivre donne de l'oxalate de cuivre insoluble, et l'acide sulfurique est mis en liberté :

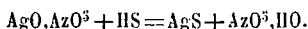


L'acide chlorhydrique, versé dans une dissolution d'azotate d'argent, précipite le métal à l'état de chlorure insoluble :



L'acide sulfhydrique détermine une réaction semblable dans les solutions salines contenant un métal des trois dernières sections (*fig. 264*),

parce que les sulfures de ces métaux sont insolubles et *indécomposables* par les acides étendus :



Cette action de l'acide sulfhydrique est importante ; on l'utilise pour reconnaître la base d'un sel. La coloration du sulfure précipité suffit à elle seule dans certains cas.

NATURE DU SEL.	COULEUR DU PRÉCIPITÉ.	NATURE DU SEL.	COULEUR DU PRÉCIPITÉ.
Sels de cadmium	jaune dor.	Sels de cuivre.	noir.
— d'antimoine.	orange.	— de mercure.	id.
— de protoxyde d'étain.	brun.	— d'argent	id.
— de bioxyde d'étain.	jaune pâle.	— d'or	id.
— de plomb.	noir.	— de platine.	id.

L'acide sulfhydrique ne précipite pas les sels des métaux des trois premières sections, parce que leurs sulfures sont solubles ou décomposables par l'acide mis en liberté.

ACTION DES BASES SUR LES SELS.

Cette action est soumise à trois lois analogues aux précédentes.

575. 1° Un sel dont la base est volatile est décomposé complètement par une base fixe.

On applique cette loi dans la préparation de l'ammoniaque (201) et des alcalis organiques volatils : en chauffant du sulfate d'ammoniaque avec de la chaux, on obtient du sulfate de chaux et de l'ammoniaque :



576. 2° Un sel dont la base est insoluble est décomposé complètement par une base soluble.

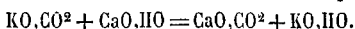
C'est en se fondant sur cette loi qu'on prépare un très grand nombre d'oxydes, et en particulier les oxydes des métaux de la sixième section, tels que les oxydes d'or, d'argent et de platine, qu'on ne peut obtenir ni par oxydation directe, ni par l'action de la chaleur sur leurs sels, puisque ces oxydes sont décomposables à une température peu élevée.

L'oxyde d'argent s'obtient en versant de la potasse dans un sel d'argent. L'oxyde d'argent, étant un peu soluble, déplace l'oxyde de cuivre : $\text{AgO}, \text{AzO}^3 + \text{KO}, \text{H}_2\text{O} = \text{AgO}, \text{H}_2\text{O} + \text{KO}, \text{AzO}^3$. $\text{CuO}, \text{AzO}^3 + \text{AgO} = \text{CuO} + \text{AgO}, \text{AzO}^3$.

Si on verse de l'ammoniaque dans une dissolution d'azotate de plomb, on a un précipité d'oxyde de plomb, et il se forme du nitrate d'ammoniaque. Mais, inversement, la solution de nitrate d'ammoniaque est décomposée, à la température de l'ébullition, par l'oxyde de plomb, grâce à la volatilité de l'ammoniaque.

577. 3° La décomposition d'un sel par une base est complète, quand cette base peut former avec l'acide du sel un composé insoluble.

Exemple : on prépare la potasse en ajoutant de la chaux à une dissolution étendue et bouillante de carbonate de potasse (641) : il se forme du carbonate de chaux insoluble et de la potasse caustique :

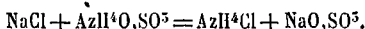


ACTION DES SELS SUR LES SELS.

La double décomposition complète est déterminée par la *volatilité* de l'un des produits, si on opère par voie sèche ; par l'*insolubilité*, si on opère par voie humide ; de là les deux lois suivantes :

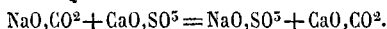
578. 1° Deux sels se décomposent complètement lorsque de l'échange de leurs acides et de leurs bases peut résulter un sel plus volatil que ceux mis en présence.

Ainsi, en chauffant dans une cornue un mélange de chlorure de sodium et de sulfate d'ammoniaque, on obtient du chlorhydrate d'ammoniaque volatil et du sulfate de soude :

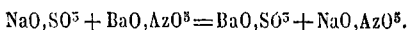


579. 2° Deux sels en dissolution se décomposent complètement quand de l'échange des bases et des acides peut résulter un composé insoluble dans les circonstances où on opère.

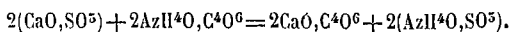
En effet, quand on verse une solution de carbonate de soude dans une solution de sulfate de chaux, il se produit du sulfate de soude et du carbonate de chaux insoluble :



Nous avons appliqué cette loi (90) pour reconnaître la nature des sels tenus en dissolution dans les eaux courantes ; ainsi, la présence des sulfates a été reconnue par l'emploi d'un sel soluble de baryte ; il s'est produit un sulfate de baryte insoluble :



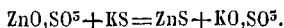
La présence des sels de chaux a été indiquée par l'oxalate d'ammoniaque, qui donne un précipité d'oxalate insoluble :



Une solution d'azotate d'argent, versée dans une eau contenant du chlorure de sodium, donne du chlorure d'argent et de l'azotate de soude



Les sulfures alcalins, en réagissant sur les dissolutions salines, donnent un précipité, lorsqu'il peut se former un sulfure insoluble dans l'eau et dans les sulfures alcalins :



La couleur du précipité suffit souvent pour faire reconnaître la na-

ture du sel : ainsi le sulfure de zinc obtenu dans la réaction précédente est blanc ; avec un sel de manganèse, le précipité est rose.

L'influence de l'insolubilité relative des sels qui peuvent se former intervient dans un grand nombre d'applications industrielles : ainsi on prépare fréquemment le nitre en concentrant à la température de l'ébullition un mélange des dissolutions de chlorure de potassium et d'azotate de soude (673) ; le chlorure de sodium, qui est à cette température le moins soluble des sels en présence, se précipite de la dissolution bouillante ; l'azotate de potasse reste dans la liqueur.

Un mélange de chlorure de sodium et de sulfate de magnésium ne donne aucune réaction apparente à la température ordinaire ; mais, si on refroidit le mélange à -15° , il se dépose du sulfate de soude, et la liqueur contient du chlorure de magnésium. Cette réaction a été utilisée par M. Balard dans le traitement des *eaux mères* des marais salants (652).

Les lois de Berthollet trouvent leur application dans la nature.

580. Cas où les lois de Berthollet ne sont pas applicables. —

Les lois de Berthollet ne s'appliquent pas, lorsque de la double décomposition il ne peut résulter ni un composé insoluble ni un composé volatil. Pour reconnaître ce qui se produit alors, il nous faut reprendre successivement l'action des acides, des bases et des sels sur les sels.

1^o ACTION DES ACIDES. — On peut distinguer deux cas, suivant que l'acide est le même que celui du sel, ou est différent.

S'il est *le même que celui du sel*, il peut y avoir augmentation dans la solubilité du sel, comme dans le cas de l'acide sulfurique et du sulfate de baryte, ou du carbonate de chaux et d'une dissolution d'acide carbonique, ou, enfin, de l'acide phosphorique et du phosphate de chaux ; l'acide agit comme dissolvant.

La solubilité est, au contraire, diminuée, quand l'acide entre en combinaison pour former un sel acide. Ainsi, l'acide sulfurique forme avec le sulfate neutre de potasse un bisulfate moins soluble que le sel neutre ; l'acide carbonique forme avec le carbonate neutre de potasse un bicarbonate moins soluble que le carbonate neutre.

Si l'acide est différent de celui du sel, il y a en général partage de la base entre les deux acides, proportionnellement à leur énergie et à leur poids relatif. Ainsi, quand on fait réagir de l'acide sulfurique sur une dissolution d'azotate de potasse, la liqueur contient à la fois du sulfate et de l'azotate de potasse, de l'acide sulfurique et de l'acide azotique. C'est ce qu'on reconnaît en ajoutant de l'alcool à cette liqueur ; il se forme un précipité contenant du sulfate et de l'azotate de potasse qui sont tous deux insolubles dans l'alcool.

Cependant, si le nouvel acide est beaucoup plus énergique que celui du sel, il peut le déplacer complètement. Ainsi, en versant dans une dissolution très-étendue de borate de soude une quantité d'acide sulfurique égale à celle qui est nécessaire pour saturer la base, on a une liqueur

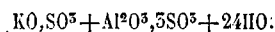
qui contient tout l'acide borique sans trace d'acide sulfurique libre. On le reconnaît en ajoutant de la teinture bleue de tournesol ; cette couleur prend la teinte rouge vineuse que lui communique l'acide borique, et non pas le rouge pelure d'oignon que lui donne une trace d'acide sulfurique.

2° ACTION DES BASES. — Si la base est la même que celle du sel, il se produit une combinaison dans certains cas : ainsi le bisulfate de potasse, additionné de potasse, se change en sulfate neutre. Quelquefois un sel neutre devient basique : ainsi une dissolution bouillante d'acétate neutre de plomb, mise en contact avec de l'oxyde de plomb, donne de l'acétate tribasique de plomb. Le nouveau sel est alors plus soluble que le premier.

Si la base est différente, il y a en général partage de l'acide entre les deux bases, proportionnellement à leur énergie et à leur poids relatif, comme dans le cas des acides. C'est ce qui se passe quand on ajoute de la soude caustique à une dissolution de sulfate de potasse ; la masse évaporée et traitée par l'alcool, qui enlève les alcalis libres, laisse un mélange de sulfate de potasse et de sulfate de soude.

Une base forte déplace complètement la base faible d'un sel.

3° ACTION DES SELS. — Quand on mêle deux dissolutions de sels du même genre, il y a quelquefois combinaison et formation d'un sel double généralement moins soluble ; tel est le cas du sulfate d'alumine et du sulfate de potasse ; lorsqu'on mélange deux dissolutions concentrées de ces sels, il se forme des cristaux d'alun dont la formule est :



Si les sels en dissolution, que l'on mélange, diffèrent par la nature de leur acide et par celle de leur base, il se forme en général quatre sels par suite du partage des acides et des bases.

Aucun phénomène apparent ne révèle en général la double décomposition ; quelquefois elle est indiquée par un changement de couleur. Ainsi, quand on mélange une dissolution bleue de sulfate de cuivre avec du chlorure de sodium, la liqueur prend la couleur verte qui appartient au chlorure de cuivre : on est donc conduit à admettre qu'il s'est formé une certaine quantité de ce composé.

Mais l'expérience prouve que les acides forts s'unissent de préférence aux bases fortes, laissant les bases faibles aux acides faibles, et que la décomposition peut encore être complète. Ainsi, quand on mélange une dissolution d'acétate de potasse avec une dissolution étendue de sulfate de peroxyde de fer, on voit apparaître la coloration brune de l'acétate de fer, et M. Bomsteten a montré que la décomposition est complète.

Les phénomènes thermiques que l'on observe en mélangeant un sel en dissolution avec un acide, une base ou un sel dissous, permettent de se rendre compte des réactions qui se produisent, et souvent même de déterminer les proportions suivant lesquelles elles interviennent. Ainsi, quand à une dissolution de sulfate d'ammoniaque on ajoute du carbonate

de potasse dissous, le thermomètre indique qu'il y a décomposition presque complète, avec formation de sulfate de potasse et de carbonate d'ammoniaque (M. Berthelot).

581. Action d'un sel soluble sur un sel insoluble. — Quand on fait bouillir un sel insoluble, comme le sulfate de baryte, avec un sel soluble, comme le carbonate de soude, on obtient un peu de sulfate de soude et de carbonate de baryte : il se produit donc toujours un échange,

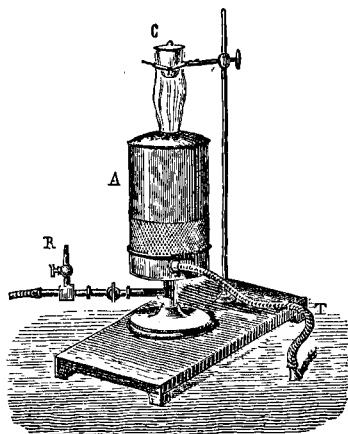


Fig. 265. — Attaque d'un silicate insoluble par le carbonate de soude.

analogue, dans certaine mesure, à celui que nous avons constaté dans le cas des sels solubles. Cette réaction est utilisée pour reconnaître la nature de l'acide d'un sel insoluble, car le même phénomène se produit, ainsi que l'a démontré Dulong, non-seulement avec les sulfates insolubles, mais encore avec les phosphates, les arséniate, les borates et les silicates.

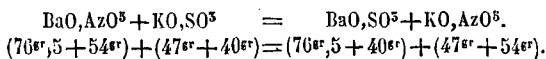
La quantité de sel insoluble décomposé par le sel soluble dépend de la proportion de ce dernier qu'on fait intervenir ; tout le sel insoluble peut même être décomposé par une quantité suffisante de sel soluble.

Au lieu d'opérer par voie humide, on peut opérer par voie sèche et fondre, par exemple, dans un creuset de platine C, chauffé sur une lampe à gaz A, activée par un courant d'air T (fig. 265), du carbonate de soude avec un silicate insoluble. En reprenant la masse par l'eau, on trouvera du silicate de soude ; et là encore la décomposition pourra être complète, si on fait intervenir un assez grand excès de carbonate. C'est par une attaque analogue qu'on fait l'analyse des silicates naturels.

ÉQUIVALENTS

582. Équivalents des acides et des bases. — C'est à Wenzel et à Richter, chimistes allemands de la fin du siècle dernier, que nous devons les premières notions précises sur les équivalents. Elles leur furent suggérées par les phénomènes que présentent les sels neutres lorsqu'on les fait agir l'un sur l'autre.

Si l'on mêle une solution d'azotate neutre de baryte avec une solution de sulfate neutre de potasse, il y a décomposition complète ; il se forme du sulfate neutre de baryte et de l'azotate neutre de potasse :



L'examen de cette réaction conduit à trois conclusions importantes :

1° Le calcul du poids des acides et des bases qui interviennent dans cette réaction montre que les 54 grammes d'acide azotique, qui étaient saturés d'abord par 76^{gr},5 de baryte, le sont maintenant par 47 grammes de potasse. Nous en pouvons conclure que :

47 gr. de potasse }
et 76,5 gr. de baryte } s'équivalent vis-à-vis de 54 gr. d'acide azotique.

En remplaçant, dans cette réaction, la potasse et la baryte par d'autres oxydes, on obtient les différents poids des bases qui s'équivalent vis-à-vis d'un même poids d'acide azotique, et l'on dresse la liste de ces équivalents.

On est ainsi arrivé, pour les principales bases, aux résultats suivants :

ÉQUIVALENTS DES BASES.

Potasse.	47	Baryte.	76,5
Soude.	54	Magnésie.	20
Lithine.	15	Oxyde de zinc.	41
Chaux.	28	Oxyde d'argent.	116

2° On peut aussi, dans l'expérience précédente, remarquer que 54 grammes d'acide azotique et 40 grammes d'acide sulfurique peuvent se déplacer et se remplacer vis-à-vis de 76^{gr},5 de baryte, et que, par suite,

54 gr. d'acide azotique }
et 40 gr. d'acide sulfurique } s'équivalent vis-à-vis de 76^{gr},5 de baryte.

En remplaçant successivement l'acide azotique et l'acide sulfurique par d'autres acides, on a les équivalents de ces acides par rapport à un même poids de baryte. C'est ainsi qu'on a trouvé :

ÉQUIVALENTS DES ACIDES.

Acide sulfurique.	40	Acide chlorique.	75,5
Acide sulfureux.	51	Acide bromique.	120
Acide azotique.	54	Acide iodique.	167
Acide carbonique.	22	Acide métaphosphorique.	71

3° Enfin, et ceci est très-important, les 47 grammes de potasse et les 76^{gr},5 de baryte, qui s'équivalent vis-à-vis de 54 grammes d'acide azotique, s'équivalent aussi vis-à-vis de 40 gr. d'acide sulfurique ; et, en considérant les autres bases, on trouve que les différents poids des bases, qui sont équivalents par rapport à 54 grammes d'acide azotique, le sont aussi par rapport à 40 gr. d'acide sulfurique. L'expérience prouve d'ailleurs qu'ils le sont également vis-à-vis des différents poids d'acide, contenus dans le tableau précédent, et que, réciproquement, ces poids d'acide qui s'équivalent vis-à-vis de 76^{gr},5 de baryte peuvent aussi se remplacer vis-à-vis de 47 gr. de potasse et de chacun des poids de base inscrits dans le premier tableau : ce sont donc des *poids équivalents* ou simplement des équivalents.

Nous arrivons ainsi à cette conclusion générale : si l'on détermine les poids B, B', B'', B'''... de base qui peuvent saturer un même poids A d'un acide, et par suite s'équivalent vis-à-vis de lui, puis les poids A, A', A'', " ... des différents acides qui peuvent saturer le poids B de la première

base et s'équivalent vis-à-vis de cette base, ces différents poids seront précisément ceux qui satureront un même poids B' ou B'' ou B''', etc., d'une autre base quelconque, et s'équivalent vis-à-vis d'elle.

La détermination des équivalents des acides et des bases repose donc sur l'analyse des sels neutres, définis comme nous l'avons fait dans l'étude générale des sels (559).

L'équivalent d'un acide est la quantité qui sature 1 équivalent de potasse, si l'acide est monobasique; ce sera celle qui en sature 2 équivalents, s'il est bibasique; et enfin 3 équivalents, s'il est tribasique.

C'est sur l'analyse des bases et des acides que repose à son tour la détermination des équivalents des métalloïdes et des métaux:

583. Équivalents des métaux. — Les expériences de Richter ont conduit à cette loi (570): *Dans tous les sels neutres d'un même genre, il y a un rapport constant entre le poids de l'acide et le poids de l'oxygène de la base; le poids du métal seul change. Dans les azotates neutres, par exemple, le rapport du poids de l'acide à celui de l'oxygène de la base est de 54 à 8. Il en résulte que, pour obtenir les poids des métaux qui se remplacent et s'équivalent dans les azotates de protoxyde, il nous suffira d'analyser les différentes bases et de chercher le poids de métal qui y est combiné avec 8 d'oxygène. On trouve ainsi que :*

47 de potasse contiennent	59 de potassium.	76,5 de baryte contiennent	68,5 de baryum.
51 de soude —	23 de sodium.	20 de magnésie —	12 de magnésium.
15 de lithine —	7 de lithium.	41 d'oxyde de zinc —	53 de zinc.
28 de chaux —	20 de calcium.	116 d'oxyde d'argent —	108 d'argent.

L'équivalent d'un métal sera donc toujours facile à trouver quand on connaîtra la formule de l'oxyde basique.

La détermination de cette formule présente quelquefois des difficultés qu'on lève en ayant recours soit à la *loi de l'isomorphisme*, soit à la *loi des chaleurs spécifiques* de Dulong et Petit, ou à celle de Faraday (568).

Quelques exemples feront comprendre l'usage de ces lois.

EMPLOI DE LA LOI DE L'ISOMORPHISME. Nous avons vu, § 17, que les corps isomorphes ont des constitutions chimiques semblables; cette loi va nous servir à fixer l'équivalent du fer et celui de l'aluminium.

1° *Fer.* — Le fer forme avec l'oxygène deux oxydes basiques, qui contiennent, pour 8 grammes d'oxygène, l'un 28 gr., l'autre 18 gr. $\frac{2}{3}$ de fer. Quel est celui de ces deux nombres que nous devons prendre pour l'équivalent du fer?

Si l'on examine les sels formés par ces deux oxydes, on reconnaît que le premier forme, avec les acides, des sels qui sont isomorphes des sels de zinc et de magnésie: sa composition chimique doit donc être la même.

La magnésie et l'oxyde de zinc étant considérés comme formés d'un équivalent du métal pour un équivalent ou 8 gr. d'oxygène, nous devons admettre que le premier oxyde de fer a la même composition, et prendre pour équivalent du fer 28, puisque c'est ce poids qui se trouve combiné

avec 8 gr. d'oxygène dans le premier oxyde de fer, dont la formule est alors FeO .

La formule du premier oxyde étant déterminée, celle du second pourra s'en déduire; il contient $18 \frac{2}{3} = \frac{2}{3} \cdot 28$ de fer : sa formule est donc $\text{Fe} \frac{2}{3} \text{O}$, et celle du sulfate neutre de sesquioxyde de fer sera $\text{Fe} \frac{2}{3} \text{O}, \text{SO}_3$. Pour éviter les fractions, on multiplie le tout par 3, et on écrit $\text{Fe}^2\text{O}^3. 3\text{SO}_3$.

2° *Aluminium*. — La même loi de l'isomorphisme fait dépendre l'équivalent de l'aluminium de celui du fer. En effet, l'aluminium ne formant qu'un seul oxyde, l'alumine, on serait tenté de lui donner la formule AlO analogue à celle de l'oxyde de zinc, et l'équivalent de l'aluminium serait $9 \frac{1}{3}$. Mais l'alumine est isomorphe avec le sesquioxyde de fer : elle doit donc avoir une formule analogue à celle de ce corps; ce sera $\text{Al} \frac{2}{3} \text{O}$ ou Al^2O^3 , et, par suite, l'équivalent de l'aluminium sera la moitié de la quantité de ce métal qui se combine avec 24 gr. d'oxygène. On trouve ainsi 14 pour équivalent de l'aluminium.

EMPLOI DE LA LOI DES CHALEURS SPÉCIFIQUES. — Dulong et Petit ont constaté que le produit (e.c = K) de l'équivalent d'un corps simple quelconque par sa chaleur spécifique *c* a une valeur sensiblement constante K, appelée chaleur atomique¹. Cette valeur de K est comprise entre 2,9 (*aluminium*) et 3,42 (*thallium*) et généralement voisine de 3,2. Cela revient à dire qu'il faut sensiblement la même quantité de chaleur pour élever d'un degré la température de l'équivalent d'un corps simple quelconque.

Mercure. — Cette loi permet de fixer l'équivalent de corps auxquels on ne peut appliquer la loi de l'isomorphisme. C'est ce que nous allons reconnaître pour le mercure, dont la chaleur spécifique est 0,033. On connaît deux oxydes basiques de mercure qui, pour une même quantité, 8 gr. d'oxygène, contiennent l'un 100 gr., l'autre 200 gr. de métal. Comme les sels de mercure ne sont isomorphes avec ceux d'aucune autre base, on a recours, pour déterminer la formule de leurs oxydes, à la loi des chaleurs spécifiques. On trouve ainsi :

$$\begin{array}{l} \text{Pour le premier oxyde,} \quad 100 \times 0,033 = 3,3 \\ \text{et pour le second,} \quad 200 \times 0,033 = 6,6 \end{array}$$

On est donc conduit à prendre 100 pour équivalent du mercure.

Cette loi de Dulong et Petit est encore employée pour vérifier les équivalents déterminés par les méthodes que nous avons indiquées d'abord².

¹ Les chaleurs atomiques du silicium, du bore et du carbone, déduites de la chaleur spécifique de ces corps à la température ordinaire, sont représentées par 2,5, — 2,67, — 1,76. Il faut, pour obtenir des chaleurs atomiques se rapprochant de celles indiquées par la loi de Dulong et Petit, employer les chaleurs spécifiques 0,20—0,50—0,46, déterminées par M. Weber à des températures supérieures à 600°.

² M. Regnault a fait observer que cette loi, appliquée aux métaux alcalins et à l'argent, conduit à doubler les équivalents que nous avons admis, car le produit de la chaleur spécifique par l'équivalent adopté donne :

$$\begin{array}{l} \text{Pour le potassium,} \quad 0,1669 \times 39 = 6,44 \quad | \quad \text{Pour le lithium,} \quad 0,91 \times 7 = 6,38 \\ \text{— sodium,} \quad 0,2954 \times 23 = 6,75 \quad | \quad \text{— argent,} \quad 0,5070 \times 108 = 6,15 \end{array}$$

Les formules des oxydes devraient donc s'écrire : K^2O , — Na^2O , — Li^2O , — Ag^2O .

Indium. — M. Bunsen ayant trouvé pour la chaleur spécifique de l'indium le nombre 0,574 en a conclu que l'équivalent de ce métal doit être 56,7 et non pas 57,8 = $\frac{2}{3}$ 56,7 comme on l'admettait jusqu'alors. En effet $0,574 \times 56,7 = 5,23$. La formule de l'oxyde d'indium est donc In^2O^3 et celle du chlorure In^2Cl^3 .

584. Équivalents des métalloïdes. — De même que nous avons déduit les équivalents des métaux de l'analyse des oxydes basiques dans lesquels ils entrent, nous pouvons déduire les équivalents des métalloïdes de l'analyse des acides. L'équivalent d'un métalloïde sera la quantité de ce métalloïde qui entre dans un équivalent d'acide.

En analysant les acides, on arrive aux résultats suivants :

40	gr d'acide sulfurique contiennent	16	gr de soufre.
54	— azotique	—	14 d'azote.
22	— carbonique	—	6 de carbone.
75,5	— chlorique	—	35,5 de chlore.
71	— phosphorique	—	31 de phosphore.

Ces poids : 16, 14, 6, 35,5 et 31, sont donc, par définition, les équivalents du soufre, de l'azote, du carbone, du chlore et du phosphore.

USAGE DE LA LOI D'ISOMORPHISME. — La loi de l'isomorphisme trouve son application dans la détermination des équivalents des métalloïdes, comme dans celle des équivalents des métaux.

1° *Sélénium. Tellure.* — Les sulfates étant isomorphes avec les sélénates et les tellurates, la formule des acides sélénique et tellurique doit être analogue à celle de l'acide sulfurique. Il en résulte que l'équivalent du soufre 16 étant le poids de ce métalloïde qui se combine avec 24 d'oxygène, on prend pour équivalents du sélénium et du tellure les poids de ces corps qui se combinent avec ce même poids 24 d'oxygène. On trouve :

Pour le sélénium, 59,75; et pour le tellure, 64,5.

2° *Brome. Iode.* — Les chlorates étant isomorphes des bromates et des iodates, on en conclut que les acides de ces sels doivent avoir des formules semblables, et que, par suite, les équivalents du brome et de l'iode sont :

Pour le brome, 80; et pour l'iode, 127,

parce que ce sont ces poids qui, de même que 35,5 de chlore, se combinent avec 40 gr. d'oxygène.

3° *Arsenic.* — L'isomorphisme des phosphates et des arsénates conduit à prendre 75 gr. pour équivalent de l'arsenic, parce que c'est le poids de ce corps qui, de même que 31 gr. de phosphore, se combine avec 40 gr. d'oxygène.

4° *Silicium.* — La loi de l'isomorphisme a enfin permis de fixer d'une manière définitive l'équivalent du silicium sur lequel les chimistes ont été longtemps indécis. Berzelius, après avoir analysé les feldspaths naturels qui contiennent trois fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la

base, a proposé la formule SiO^5 , qui donne à ces corps des formules analogues à celles des aluns :



L'équivalent du silicium est, dans cette hypothèse, égal à 21 : c'est la quantité du silicium qui se combine avec 24 d'oxygène.

M. Dumas, en déterminant la densité de vapeur du chlorure de silicium, avait été conduit à reconnaître que, pour que ce corps obéisse à la loi générale des volumes (loi de Gay-Lussac, § 30), il fallait lui donner pour formule SiCl^2 , et par suite, à la silice, la formule SiO^2 . L'équivalent du silicium devient alors 14 : c'est la quantité de ce métalloïde qui se combine avec 16 gr. d'oxygène. Les recherches de M. Marignac sont venues confirmer complètement cette manière de voir. En effet, il a constaté l'isomorphisme du fluorure double de silicium et de potassium avec le fluorure double d'étain et de potassium et avec le fluorure double de titane et de potassium. Il en résulte que ces corps doivent avoir la même formule, et que la formule de la silice doit être SiO^2 , correspondant à celle de l'acide stannique SnO^2 et de l'acide titanique TiO^2 .

585. Remarque. — La loi des chaleurs spécifiques, celle de l'isomorphisme et celle de Faraday, permettent de fixer certains équivalents et d'en contrôler d'autres; mais aucune d'elles ne suffirait seule pour déterminer les équivalents de tous les corps simples. Ainsi la loi des chaleurs spécifiques ne peut être prise pour base unique, parce que : 1° le produit de la chaleur spécifique par l'équivalent n'est pas rigoureusement constant (583); 2° la chaleur spécifique des solides et des liquides varie souvent d'une quantité énorme avec la température : ainsi, pour le diamant, elle est 0,063 à -50° et 0,459 à 600° (M. Weber) : elle a donc varié entre -50° et 600° de plus de 7 fois sa valeur à -50° ; 3° la chaleur spécifique varie avec l'état physique et avec l'état allotropique des corps.

On aurait donc pour l'équivalent d'un même corps des nombres très-différents suivant la température, l'état physique ou l'état allotropique des corps.

La loi de l'isomorphisme ne peut pas davantage être employée seule, car il n'y aurait de réellement équivalents que les poids des corps susceptibles de se remplacer dans des combinaisons isomorphes : ainsi parmi les métaux 28 de fer et 33 de zinc seraient des équivalents, mais 100 de mercure ne seraient pas l'équivalent de 28 de fer, puisque ces poids ne forment pas avec 8 d'oxygène et 40 d'acide sulfurique, par exemple, des sulfates isomorphes.

La loi de Faraday, qui vérifie généralement les équivalents chimiques, conduirait pour le cuivre à deux nombres, doubles l'un de l'autre, suivant que le courant qui donne 1^{er} d'hydrogène passerait dans le protochlorure ou dans le sous-chlorure de cuivre.

Les nombres obtenus en partant de la composition des composés oxygénés se retrouvent dans toutes les autres combinaisons. C'est ainsi que dans le sulfure de plomb nous trouvons le soufre et le plomb dans la proportion de 16 de soufre pour 104 de plomb. Dans le chlorure de potassium, le chlore et le potassium sont dans le rapport de 35,5 à 39. On peut aussi, au lieu de l'équivalent, trouver un de ses multiples.

586. Hypothèse de Prout. — Le docteur Prout, chimiste anglais, émit en 1800 l'opinion que tous les équivalents étaient des multiples de celui de l'hydrogène. Cette hypothèse, qui parut d'abord peu justifiée, attira de nouveau l'attention des chimistes lorsque les recherches de M. Dumas eurent établi que l'oxygène, l'azote et le carbone ont des équivalents : 8, 14, 6, qui sont en effet des multiples de celui de l'hydrogène.

On reconnut que ceux du soufre, du phosphore, de l'arsenic, du fer et du calcium sont dans le même cas, et viennent ajouter un nouvel argument en faveur de l'hypothèse de Prout.

Il y a cependant des corps qui, comme le chlore et le cuivre, ont des équivalents 35,5 et 31,5, qui ne sont pas des multiples exacts de l'hydrogène. M. Dumas, en reprenant en 1857 une révision générale des équivalents des corps simples, en a trouvé 22 qui sont des multiples de celui de l'hydrogène par un nombre entier, 7 qui sont des multiples de la moitié, et 3 qui sont des multiples du quart de cet équivalent.

M. de Marignac et M. Stas ont prouvé, par des déterminations très-précises, qu'un certain nombre d'équivalents ne paraissent être des multiples ni de l'équivalent de l'hydrogène, ni du quart de cet équivalent, mais les différences entre ces multiples et les nombres déterminés par les méthodes les plus rigoureuses sont assez petites pour que, dans la pratique, nous puissions employer ces multiples.

587. Équivalents en volume. — Nous avons donné (32 bis) les équivalents en volume des principaux métalloïdes. Ceux des gaz composés sont rappelés dans les tableaux ci-joints :

	ÉQ. EN POIDS.	ÉQ. EN VOL.		ÉQ. EN POIDS.	ÉQ. EN VOL.
Vapeur d'eau.	9	2	Protocarbure d'hydr. . .	16	4
Oxyde de carbone. ? . .	14	2	Bicarbure d'hydrog. . .	28	4
Acide carbonique.	22	2	Bioxyde d'azote.	30	4
Protoxyde d'azote.	22	2	Acide hypoazotique. . .	46	4
Acide sulfureux.	32	2	Gaz ammoniac.	17	4
Acide sulfhydrique.	17	2	Phosphore d'hydrog. . .	34	4
Sulfure de carbone	38	2	Acide chlorhydrique. . .	36,5	4
Cyanogène	26	2	Acide cyanhydrique. . .	27	4

La connaissance des équivalents en poids et en volume permet donc toujours de retrouver la densité des corps gazeux. Elle permet aussi de retrouver le poids d'un litre de ces corps : l'oxyde de carbone pesant à égalité de volume 14 fois autant que l'hydrogène, on aura le poids de 1 litre d'oxyde de carbone en multipliant par 14 le poids 0^{sr},089 d'un litre d'hydrogène : $14 \times 0^{\text{sr}},089 = 1^{\text{sr}},246$.

De même que pour les corps simples, on peut se servir de la connaissance de ces équivalents en poids et en volume, pour trouver la densité de ces corps composés. La vapeur d'eau, par exemple, pesant 9 fois plus que l'hydrogène sous le même volume, doit avoir une densité égale à 9 fois celle de ce gaz. En effet, $9 \times 0.0693 = 0,623$.

Le protocarbure d'hydrogène, pesant 16 fois plus que l'hydrogène sous

un volume double, pèsera seulement 8 fois plus à égalité de volume : donc sa densité sera égale à celle de l'hydrogène multipliée par la moitié de son équivalent. — D'une manière générale, la densité d'un gaz correspondant à 4 vol. s'obtiendra en multipliant la densité de l'hydrogène par la moitié de son équiv. en poids ; et le poids du litre de ce gaz sera égal au poids d'un litre d'hydrogène multiplié par la moitié de son équivalent.

Les densités obtenues ainsi par le calcul sont appelées *densités théoriques*. Elles seraient égales aux densités observées, si tous les gaz suivaient les mêmes lois de dilatation et de compressibilité que l'hydrogène.

En général, les densités observées sont un peu supérieures aux densités théoriques, parce que les gaz composés se compriment plus que l'hydrogène. Deux gaz ayant même équivalent en poids et en volume auroient, d'après ce que nous avons dit, même densité théorique : mais leurs densités observées pourront être un peu différentes, s'ils n'ont pas rigoureusement le même coefficient de dilatation et la même compressibilité.

588. Poids atomiques. — Nous avons vu que les équivalents indiquant les poids proportionnels suivant lesquels les corps se remplacent sont l'expression de faits d'expérience et, par cela même, indépendants de toute hypothèse sur la constitution intime des corps composés.

Dans la théorie où la combinaison résulte de la juxtaposition des atomes des corps, on est conduit à admettre, avec Ampère, que les gaz simples, se dilatant et se comprimant à peu près de la même manière, contiennent le même nombre d'atomes sous le même volume, dans les mêmes conditions de température et de pression, et que, par suite, les poids de volumes égaux de ces gaz représentent les poids relatifs des atomes. Le rapport des poids de volumes égaux de gaz n'est autre chose que celui de leurs densités, de sorte que, si l'on prend pour poids atomique de l'hydrogène le nombre 1, le poids atomique de l'azote, qui, à égalité de volume, pèse 14 fois plus que l'hydrogène, sera 14 ; celui de l'oxygène, qui, à égalité de volume, pèse 16 fois plus que l'hydrogène, sera 16 ; celui du soufre sera 32, etc.

Dans la pratique, cela revient à ce qui suit : pour les gaz dont l'équivalent en volume est égal à celui de l'hydrogène (**32 bis** et **587**), le poids atomique est égal à l'équivalent en poids. Pour les gaz dont l'équivalent en volume est moitié de celui de l'hydrogène (**32 bis**), le poids atomique est égal au double de l'équivalent en poids.

Les poids atomiques étant les poids de volumes égaux des gaz, la loi de Gay-Lussac sur les volumes, qui sert de base à la théorie atomique, se trouve nécessairement représentée d'une manière explicite dans les formules en poids. Ainsi, l'eau résultant de la combinaison de 2 atomes d'hydrogène avec 1 atome d'oxygène a pour formule H_2O ($H=1, O=16$). L'application de la loi des chaleurs spécifiques et de la loi de l'isomorphisme conduit à prendre pour poids atomique des métaux le double de leur équivalent, sauf pour le potassium, le sodium, le lithium et l'argent.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CARBONATES, DES SULFATES ET DES AZOTATES.
CARACTÈRES GÉNÉRIQUES DES PRINCIPAUX GENRES DE SELS.

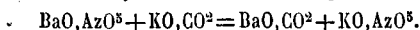
CARBONATES

589. Composition. — Les carbonates neutres contiennent deux fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base. Telle est la composition du carbonate de chaux et de la plupart des carbonates naturels.

Il existe aussi des bicarbonates, tels que celui de soude, $\text{NaO}, \text{HO}, 2\text{CO}^2$, dans lesquels un équivalent d'eau joue le rôle de base, et des carbonates basiques, ou hydrocarbonates, comme celui de cuivre, $2\text{CuO}, \text{HO}, \text{CO}^2$, dans lesquels un équivalent d'eau joue le rôle d'acide.

590. État naturel. — Un grand nombre de carbonates se trouvent dans la nature. Le carbonate de chaux forme à lui seul une grande partie de l'écorce terrestre. Le carbonate de soude se rencontre dans plusieurs eaux minérales. Enfin, les carbonates naturels de baryte, de magnésie, de fer, de zinc et de cuivre sont utilisés pour la préparation des métaux ou de leurs sels.

591. Préparation. — On prépare les carbonates neutres par double décomposition. En traitant l'azotate de baryte par le carbonate de potasse, on a du carbonate de baryte et de l'azotate de potasse :



On obtient les bicarbonates, comme celui de potasse, en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'un carbonate neutre; le bicarbonate, étant moins soluble que le sel neutre, cristallise.

En chauffant, en tube scellé, une dissolution d'un sel de fer, de cobalt, de manganèse, etc., avec du bicarbonate alcalin, De Sénarmont a obtenu les carbonates de fer, de cobalt, de manganèse, etc., cristallisés en rhomboédres comme ceux que l'on trouve dans la nature.

592. Propriétés physiques. — Les carbonates sont solides; ils sont inodores, sauf le carbonate d'ammoniaque.

Les carbonates alcalins sont seuls solubles dans l'eau; les autres sont tous insolubles dans l'eau pure, mais ils se dissolvent dans l'eau chargée d'acide carbonique. Cette solubilité permet aux eaux courantes de transporter au loin le carbonate de chaux nécessaire à la végétation.

593. Propriétés chimiques. — Tous les carbonates neutres solu-

bles et les bicarbonates ont une réaction alcaline ; ils ramènent au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide.

Tous, à l'exception des carbonates de potasse et de soude, sont décomposables par la chaleur. Le carbonate de baryte ne l'est que très-lentement et au rouge blanc. Les carbonates de chaux, de magnésie, de zinc et de fer se décomposent au rouge ordinaire ; ceux de plomb et de cuivre se décomposent au-dessus du rouge. Un courant de gaz inerte favorise la dissociation des carbonates, en entraînant l'acide carbonique. — En général, l'acide carbonique se dégage et l'oxyde est mis en liberté ; cependant, si la base est suroxydable, la réaction est différente : ainsi, avec le carbonate de fer, on a de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'oxyde salin de fer.

On facilite la décomposition des carbonates en les chauffant dans un courant de vapeur d'eau. On peut de cette façon décomposer des carbonates qui résistent à l'action de la chaleur seule. C'est ainsi qu'en chauffant du carbonate de potasse dans un tube de porcelaine (fig. 266), porté

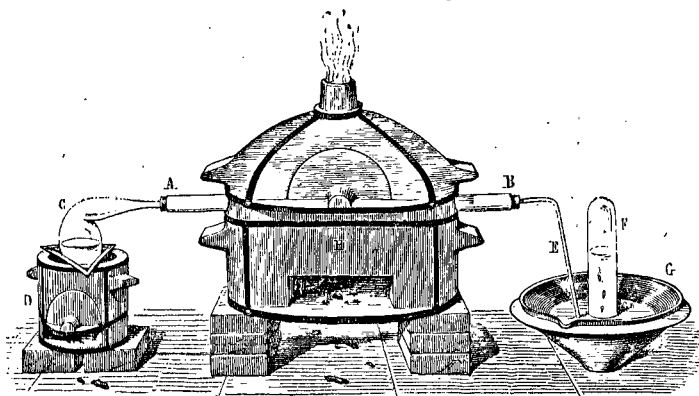
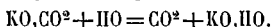


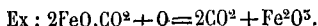
Fig. 266. — Décomposition du carbonate de potasse par la vapeur d'eau.

au rouge, et dans lequel passe un courant de vapeur d'eau, on obtient de l'acide carbonique et un hydrate de potasse. L'eau joue le rôle d'acide :



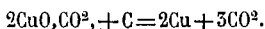
594. Action des métalloïdes. — A froid, les métalloïdes n'attaquent pas les carbonates. On peut prévoir comment ils agiront à chaud, d'après leur mode d'action sur l'acide carbonique et sur les oxydés.

1° OXYGÈNE. — L'oxygène n'agit que sur les carbonates dont l'oxyde peut se suroxyder : le carbonate de protoxyde de fer, chauffé à l'air au-dessous de rouge, donne de l'acide carbonique et du sesquioxyde de fer :

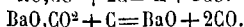
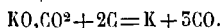


2° CARBONE. — Le charbon, chauffé dans un tube de verre avec un car-

bonate très-facilement réductible, comme le carbonate de cuivre, donne de l'acide carbonique, et le métal est mis en liberté :



Avec les carbonates difficiles à réduire, il se dégage de l'oxyde de carbone, et le métal est encore mis en liberté, si l'oxyde est décomposable par le charbon, comme l'oxyde de potassium ; il reste libre, si l'oxyde n'est pas décomposable par le charbon :



5° PHOSPHORE, BORE, SILICIUM. — Ces métalloïdes en agissant sur les carbonates alcalins donnent des phosphates, borates ou silicates avec dépôt de charbon.

595. Acides. Bases. — Les acides décomposent en général les carbonates, même à froid, par suite de la volatilité de l'acide carbonique. Ainsi le vinaigre versé sur de la craie (fig. 267) donne un dégagement d'acide carbonique avec effervescence : c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation de l'acide carbonique. Du reste, l'action des acides

Fig. 267. — Décomposition d'un carbonate par un acide.

et des bases sur les carbonates n'est qu'un cas particulier de l'action de ces corps sur les sels ; elle est indiquée dans les lois de Berthollet.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SULFATES

596. Composition. — Les sulfates neutres contiennent trois fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base. — On connaît un certain nombre de bisulfates : un équivalent d'eau y joue le rôle de base ; tel est le bisulfate de potasse $\text{KO}, \text{HO}, 2\text{SO}^2$.

597. État naturel. — Plusieurs sulfates existent dans la nature ; les principaux sont : le sulfate de chaux ou pierre à plâtre, qui forme de nombreux amas dans les environs de Paris ; le sulfate de baryte, utilisé dans la préparation de tous les sels de cette base, et le sulfate de magnésie, qui existe en dissolution dans les eaux d'Epsom et de Sedlitz. Le sulfate d'alumine et le sulfate de strontiane sont aussi très-répandus.

598. Préparation. — Plusieurs procédés généraux peuvent être employés pour la préparation des sulfates :

1° PAR L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE. — On peut faire agir l'acide sulfurique sur un métal ; c'est ce qu'on réalise avec les métaux qui se trouvent communément dans le commerce. La réaction se fait à froid avec le zinc (71), à une température peu élevée avec le cuivre ou le mercure.

On peut, au lieu du métal, employer un oxyde, comme la chaux, ou un sulfure, comme le protosulfure de fer. Enfin, on peut faire agir l'acide sur un sel à acide volatil, comme le carbonate.

2° PAR LE GRILLAGE DES SULFURES NATURELS. — C'est en grillant les sulfures naturels de fer ou de cuivre que se produit la plus grande partie du sulfate de fer et du sulfate de cuivre du commerce.

3° PAR DOUBLE DÉCOMPOSITION. — On obtient les sulfates insolubles, tels que le sulfate d'argent, le sulfate de plomb et le sulfate de baryte, en décomposant l'azotate de la base correspondante par un sulfate soluble.

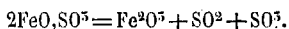
599. Propriétés physiques. — Les sulfates sont des corps solides, généralement solubles dans l'eau. Cependant ceux de baryte et de plomb sont insolubles; les sulfates d'argent et de sous-oxyde de mercure sont très-peu solubles.

600. Propriétés chimiques. — Les sulfates alcalins ainsi que ceux de chaux, de baryte, de magnésie et de plomb ne sont que difficilement décomposables par la chaleur. Les autres se décomposent à une température élevée.

Si la décomposition se fait à une température assez basse, comme pour les sulfates des métaux de la dernière section, il se dégage de l'acide sulfurique anhydre; cet acide est généralement mêlé d'acide sulfureux et d'oxygène, résultant de la décomposition d'une partie de l'acide sulfurique par la chaleur. Lorsque la décomposition se fait à une température élevée, il ne se dégage plus que de l'oxygène et de l'acide sulfureux. La base est d'ordinaire mise en liberté :



Cependant, si elle est réductible par la chaleur, comme dans le cas des sulfates de mercure ou d'argent, on obtient le métal. Si la base est suroxydable, comme pour le sulfate de fer, on a un peroxyde :



601. Action des métalloïdes. — L'action des métalloïdes peut en général se prévoir: c'est celle qui se produirait, dans les mêmes conditions de température, sur l'acide sulfurique et sur l'oxyde libre.

L'action du charbon est la seule importante au point de vue des applications. Ce corps décompose tous les sulfates à une température élevée.

Avec les sulfates alcalins et alcalino-terreux, il donne de l'acide car-

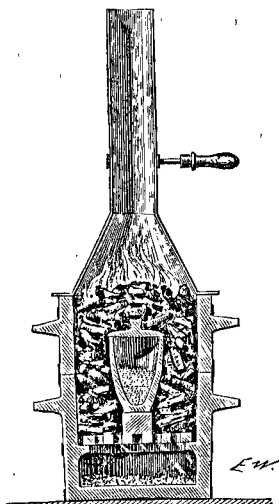


Fig. 268.—Décomposition du sulfate de baryte par le charbon.

bonique (M. Scheurer Kestner) et un monosulfure. On utilise cette réaction pour préparer le *pyrophore* de Gay-Lussac, monosulfure de potassium divisé par un excès de charbon, et s'enflammant spontanément quand on le projette dans l'air.

En décomposant le sulfate de baryte naturel par le charbon dans un creuset brasqué (fig. 268), on obtient le sulfure de baryum soluble, qui sert à préparer tous les sels de baryte.

Avec les autres sulfates, le charbon donne des produits qui dépendent de la température et de l'action qu'exerce le carbone sur l'acide sulfurique et sur l'oxyde supposés libres.

602. Chauffés avec un mélange de soude et de charbon, les sulfates insolubles se transforment en sulfures alcalins.

GÉNÉRALITÉS SUR LES AZOTATES

603. Composition. — Dans les azotates neutres, la quantité d'oxygène de l'acide est quintuple de celle de la base. On ne connaît pas d'azotates acides, et il n'en existe que très-peu de basiques.

604. État naturel. — On n'en trouve dans la nature qu'un petit nombre : l'azotate de potasse s'effleurit dans les pays chauds, à la surface du sol, après la saison des pluies ; il se forme également, ainsi que l'azotate de chaux, sur les murs humides, dans les caves et les écuries. L'azotate de soude existe au Pérou, en bancs très-épais, à une petite profondeur du sol.

605. Préparation. — On prépare les azotates en faisant réagir l'acide azotique sur un métal, ou encore sur son oxyde, son sulfure ou son carbonate. — Les azotates de cuivre, de mercure et d'argent se préparent en dissolvant le métal dans l'acide azotique (fig. 269) ; celui de plomb s'obtient en dissolvant la litharge dans l'acide azotique ; l'azotate de baryte résulte de l'attaque du sulfure de baryum, et celui de chaux de l'attaque du carbonate de chaux.



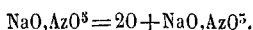
Fig. 269. — Action de l'acide azotique sur le cuivre.

Certains azotates cristallisent anhydres, comme ceux de potasse, de soude, de baryte, de plomb et d'argent ; d'autres prennent un nombre d'équivalents d'eau variable avec la température. Ainsi l'azotate de cuivre cristallise avec 6 équivalents d'eau à basse température ; il n'en prend que 4 à la température ordinaire, et 3 à une température plus élevée.

607. Propriétés chimiques. — Tous les azotes se décomposent par

la chaleur en donnant des produits qui varient avec l'énergie de la base.

1° **BASE ALCALINE.** — Les azotates de potasse et de soude fondent d'abord, puis se décomposent au rouge en oxygène et en azotite :



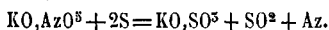
Si on continue à chauffer, ils se décomposent complètement en azote, oxygène et oxyde. La décomposition se fait plus facilement, si on empêche la fusion de l'azotate, en le mélangeant soit avec du bioxyde de manganèse, soit avec de la chaux sodée contenant un excès de chaux.

2° **BASE ALCALINO-TERREUSE.** — L'azotate de baryte donne, sous l'influence de la chaleur, de l'acide hypoazotique et de l'oxygène, en laissant comme résidu de la baryte. — On obtient une réaction analogue avec l'azotate d'oxyde de plomb, qui sert à préparer l'acide hypoazotique.

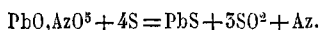
3° **BASE FAIBLE.** — Le nitrate d'alumine et le nitrate de sesquioxyde de fer donnent de l'acide nitrique.

608. Action des métalloïdes. — Les azotates, étant décomposables par la chaleur, agissent comme oxydants vis-à-vis des corps combustibles.

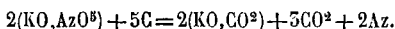
SOUFRE. — Le soufre chauffé avec une proportion convenable d'un azotate alcalin donne un sulfate, de l'acide sulfureux et de l'azote :



Avec les azotates métalliques il peut, si on en augmente la quantité, donner un sulfure avec de l'acide sulfureux et de l'azote :



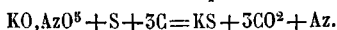
CARBONE. — Le carbone décompose les azotates alcalins en donnant, quand il est en proportion convenable, un carbonate, de l'acide carbonique libre et de l'azote :



Avec les azotates dont la base est réductible par le charbon à une température peu élevée, on obtient le métal. C'est ce qui se réalise quand on chauffe l'azotate de plomb avec du charbon.

L'action du charbon sur les azotates explique la propriété qu'ont ces sels de *fuser*, quand on les projette sur des charbons incandescents. Le charbon s'emparant de l'oxygène de l'acide brûle avec une très-grande vivacité en produisant de l'acide carbonique.

Le **SOUFRE** et le **CHARBON**, mélangés en proportions convenables avec le nitre, donnent une réaction importante, sur laquelle nous aurons à revenir à propos de la poudre (**681**); il se dégage de l'acide carbonique et de l'azote; le résidu est du sulfure de potassium :



609. Métaux. — Les métaux susceptibles de former avec l'oxygène des oxacides décomposent les azotates alcalins; ces sels agissent ici non-seulement par l'oxygène de leur acide, mais aussi par leur base, qui

s'unit à l'acide métallique formé ; ex. : en chauffant de l'antimoine avec de l'azotate de potasse, on obtient de l'antimoniote de potasse et de l'azote.

610. Action des acides. — Les acides sulfurique, phosphorique, etc., plus fixes que l'acide azotique, chassent cet acide de ses combinaisons, conformément aux lois de Berthollet. L'acide chlorhydrique forme un chlorure et de l'eau régale.

CARACTÈRES GÉNÉRIQUES

611. Azotates. — Tous les azotates fusent sur les charbons incandescents. Chauffés avec de l'acide sulfurique dans un tube fermé par un bout, ils dégagent des vapeurs blanches d'acide azotique. Mêlés avec de la tournure de cuivre et de l'acide sulfurique, ils donnent du bioxyde d'azote, qui, au contact de l'air, produit des vapeurs rutilantes.

On peut reconnaître des traces d'azotate dans une liqueur en y versant de l'acide sulfurique concentré, tenant en suspension des cristaux de sulfate de protoxyde de fer ; il se produit une coloration rose, qui devient brune dès qu'il y a une quantité un peu notable d'azotate.

612. Phosphates. — Les phosphates neutres à base alcaline sont seuls solubles. En chauffant les autres avec du carbonate de soude, on obtient du phosphate de soude soluble. Les dissolutions neutres donnent avec l'azotate d'argent un précipité jaune, soluble dans l'acide azotique.

En versant dans une dissolution concentrée d'un phosphate neutre du chlorhydrate d'ammoniaque et du sulfate de magnésie, on obtient un précipité blanc, cristallin, de phosphate ammoniac-magnésien.

La réaction la plus sensible pour reconnaître la présence des phosphates consiste à verser dans la liqueur une dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide azotique. Il se forme, sous l'influence d'une douce chaleur, un précipité jaune.

613. Arséniates. — Les arséniates alcalins sont seuls solubles ; les autres, chauffés avec du carbonate de soude, donnent de l'arséniote de soude soluble. On reconnaît les arséniates neutres en dissolution au précipité rouge brique qu'ils donnent quand on y ajoute de l'azotate d'argent. Ces dissolutions, traitées par l'acide sulfhydrique, donnent, au bout de plusieurs heures, un précipité jaune (AsS^3).

614. Arsénites. — Les arsénites alcalins donnent avec l'azotate d'argent un précipité jaune d'arsénite d'argent. L'acide sulfhydrique y donne *immédiatement* un précipité jaune de sulfuré (AsS^5).

La présence de l'arsenic peut se constater dans les arséniates et dans les arsénites à l'aide de l'appareil de Marsh (255).

615. Chlorates. — Les chlorates, projetés sur des charbons ardents, fusent plus vivement que les azotates. Le mélange d'un chlorate avec du soufre, du charbon ou du phosphore, détone sous le choc d'un marteau. Lorsqu'on traite un chlorate par l'acide sulfurique concentré, il se dégage

un gaz jaune, très-dense (acide hypochlorique (356), qui se décompose avec explosion, à la plus petite élévation de température.

616. Hypochlorites. — Les dissolutions des hypochlorites décolorent l'indigo et la teinture de tournesol au contact de l'air, par suite de l'action de l'acide carbonique qui met l'acide hypochloreux en liberté.

† **617. Sulfates.** — Les sulfates solubles donnent, avec l'azotate de baryte, du sulfate de baryte insoluble dans l'eau et dans les acides azotique et chlorhydrique. Les sulfates insolubles, chauffés avec du carbonate de soude, donnent du sulfate de soude soluble, et par suite facile à reconnaître. Chauffés sur un charbon avec du carbonate de soude, *au feu de réduction* du chalumeau, les sulfates produisent du sulfure de sodium, qui, traité par un acide, dégage de l'acide sulfhydrique.

~ **618. Sulfites.** — Les sulfites, traités par l'acide sulfurique concentré, dégagent du gaz acide sulfuroux, reconnaissable à son odeur.

619. Hyposulfites. — Quand on verse de l'acide sulfurique dans une dissolution concentrée d'un hyposulfite, il se dégage de l'acide sulfureux et il se produit en même temps un dépôt de soufre, par suite de la décomposition de l'acide hyposulfureux ($S^2O^2 = SO^2 + S$).

† **620. Carbonates.** — Lorsqu'on traite un carbonate par un acide, il se produit une vive effervescence : le gaz incolore qui se dégage éteint les bougies et trouble l'eau de chaux.

621. Borates. — Les borates alcalins sont seuls solubles dans l'eau ; lorsqu'on verse de l'acide sulfurique dans leur dissolution concentrée, et chaude, il se produit de l'acide borique en petites paillettes nacrées qui se déposent par refroidissement. L'alcool dans lequel on délaye ces paillettes brûle avec une flamme verte. Tous les borates fondent sous l'influence de la chaleur, et donnent une masse vitreuse.

622. Silicates. — Les silicates alcalins sont solubles dans l'eau ; les autres, chauffés avec du carbonate de soude, donnent du silicate de soude soluble. La dissolution concentrée d'un silicate alcalin donne, avec l'acide chlorhydrique, un dépôt de silice gélatineuse. Les silicates, chauffés avec du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique, dégagent un gaz fumant (fluorure de silicium) qui, au contact de l'eau, se décompose et produit un dépôt de silice gélatineuse.

† **623. Chlorures.** — Les chlorures solubles donnent, avec l'azotate d'argent, un précipité blanc, cailleboté, qui devient violet à la lumière. Ce précipité, insoluble dans l'acide azotique, se dissout dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude. — Traités par l'acide sulfurique concentré, les chlorures solubles dégagent du gaz acide chlorhydrique qui répand à l'air des fumées blanches.

624. Bromures. — Les bromures solubles, traités par une dissolution de chlore, se colorent en jaune foncé. Le brome mis en liberté se rassemble, quand on agite la liqueur avec un peu d'éther.

Les dissolutions des bromures forment avec l'azotate d'argent un pré-

cipité blanc jaunâtre, jouissant des mêmes propriétés que le chlorure correspondant. Sous l'action de l'acide sulfurique concentré, les bromures solubles laissent dégager un gaz acide, rougeâtre et fuming à l'air.

† **625. Iodures.** — Les iodures solubles forment avec l'azotate d'argent un précipité jaune, insoluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. — Traités par l'acide sulfurique concentré, ils dégagent des vapeurs violettes.

Une dissolution de chlore, versée dans une dissolution d'un iodure, met en liberté l'iode, qui colore la liqueur en brun, s'il est assez abondant. — Pour reconnaître de simples traces d'iodure dans une dissolution, on y ajoute un peu d'empois d'amidon, puis une goutte de chlore, qui fait immédiatement apparaître la teinte bleue caractéristique.

626. Fluorures. — Les fluorures, chauffés dans une capsule de platine avec de l'acide sulfurique concentré, dégagent des vapeurs d'acide fluorhydrique, qui attaquent le verre. Chauffés avec de la silice et de l'acide sulfurique concentré, ils donnent du fluorure de silicium, décomposable par l'eau, avec formation de silice gélatineuse.

† **627. Sulfures.** — Les sulfures solubles, traités par les acides, dégagent du gaz acide sulfhydrique, reconnaissable à son odeur d'œufs pourris. Ils précipitent les sels de plomb en noir.

Les caractères que nous venons d'indiquer serviront à vérifier le genre d'un composé lorsqu'on l'aura déterminé à l'aide du tableau suivant.

Dans ce tableau on suppose que le sel est en dissolution dans l'eau et que la base est un alcali. Si le sel était insoluble, on le ferait bouillir avec une solution alcaline qui dissoudrait l'acide, et on neutraliserait l'excès d'alcali par l'acide acétique. Si la base du sel soluble est métallique, on y substitue une base alcaline en versant dans la liqueur, jusqu'à cessation de précipité, une solution d'un carbonate alcalin. (Cette substitution n'est utile que lorsque la base métallique peut donner un précipité avec les réactifs employés.)

Le sel soumis à l'action de la chaleur rouge ne doit pas se charbonner, si l'acide est un acide minéral ou de l'acide oxalique.

628. — RÉACTIONS A EMPLOYER POUR RECONNAITRE L'ACIDE D'UN SEL

<p>Le chlorure de baryum donne un précipité. On ajoute la dissolution du sel par l'acide chlorhydrique, puis on y ajoute de l'acide sulfurhydrique.</p>	<p>Il se produit un précipité coloré de sulfure.</p>	<p>Le sulfure lavé ne laisse rien de fixe quand on le calcine sur une plaque de porcelaine.</p>	<p>Le précipité est soluble dans le bicarbonate d'ammoniaque.</p>	<p>Le sulfure lavé ne laisse rien de fixe quand on le calcine sur une plaque de porcelaine.</p>	<p>Le sulfure lavé ne laisse rien de fixe quand on le calcine sur une plaque de porcelaine.</p>	<p>Le sulfure lavé ne laisse rien de fixe quand on le calcine sur une plaque de porcelaine.</p>	<p>STANNATE. ARSÉNITE. ARSÉNATE. ANTIMONIATE.</p>
<p>Le sel neutre dissous est à base alcaline. On y verse du chlorure de baryum.</p>	<p>Il se produit un précipité blanc de soufre et la liqueur change de teinte par dés-oxidation de l'acide du sel.</p>	<p>La solution est devenue verte. La solution devient brune, elle colore l'amidon en bleu. Un excès de HS la décolore avec la précipitation de soufre.</p>	<p>Le précipité, insoluble dans $AzH^+O, 2CO^2$, donne avec $CaCyunglob$, métal. liq. cassant.</p>	<p>Le précipité, insoluble dans $AzH^+O, 2CO^2$, donne avec $CaCyunglob$, métal. liq. cassant.</p>	<p>Le précipité, insoluble dans $AzH^+O, 2CO^2$, donne avec $CaCyunglob$, métal. liq. cassant.</p>	<p>Le précipité, insoluble dans $AzH^+O, 2CO^2$, donne avec $CaCyunglob$, métal. liq. cassant.</p>	<p>CIROMATE. IODATE.</p>
<p>Le sel neutre dissous est à base alcaline. On y verse du chlorure de baryum.</p>	<p>Il ne se produit pas de précipité. On lave le précipité donné par le BaCl et on essaye de le dissoudre dans HCl ou AzO^5HO.</p>	<p>Le précipité ne se dissout pas. Chauffé avec un charbon à la flamme réductrice, il donne un sulfure.</p>	<p>Le précipité ne se dissout qu'incomplètement. Avec effervescence; dégagement de gaz.</p>	<p>Le précipité ne se dissout qu'incomplètement. Avec effervescence; dégagement de gaz.</p>	<p>Le précipité ne se dissout qu'incomplètement. Avec effervescence; dégagement de gaz.</p>	<p>Le précipité ne se dissout qu'incomplètement. Avec effervescence; dégagement de gaz.</p>	<p>SULFATE. HYPOSULFITE. SILICATE. CARBOXATE. SULFITE. FLUORURE.</p>
<p>Le sel neutre dissous est à base alcaline. On y verse du chlorure de baryum.</p>	<p>Ce précipité se dissout complètement. Sans effervescence.</p>	<p>Le précipité barytique traité par l'acide sulfurique.</p>	<p>Le précipité barytique traité par l'acide sulfurique.</p>	<p>Le précipité barytique traité par l'acide sulfurique.</p>	<p>Le précipité barytique traité par l'acide sulfurique.</p>	<p>Le précipité barytique traité par l'acide sulfurique.</p>	<p>BORATE. PHOSPHATE. OXALATE.</p>
<p>Le chlorure de baryum ne donne pas de précipité. On verse dans la liqueur primitive de l'azotate d'argent.</p>	<p>L'azotate d'argent donne un précipité qui ne disparaît pas quand on ajoute de l'eau. Le sel ne déflagre pas sur des charbons rouges.</p>	<p>Le précipité blanc ou jaunâtre est peu soluble dans AzH^+O.</p>	<p>Le précipité blanc ou jaunâtre est très-soluble dans l'ammoniaque.</p>	<p>Le précipité blanc ou jaunâtre est très-soluble dans l'ammoniaque.</p>	<p>Le précipité blanc ou jaunâtre est très-soluble dans l'ammoniaque.</p>	<p>Le précipité blanc ou jaunâtre est très-soluble dans l'ammoniaque.</p>	<p>SULFURE. CYANURE. IODURE. BROMURE. CHLORURE.</p>
<p>Le chlorure de baryum ne donne pas de précipité. On verse dans la liqueur primitive de l'azotate d'argent.</p>	<p>L'azotate d'argent ne donne pas de précipité, ou le précipité est soluble dans l'eau chaude. Le sel déflagre sur des charbons rouges.</p>	<p>L'acide azotique ne le dissout pas, ne le colore pas; le sel traité par SO^2, HO répand une odeur d'amandes amères.</p>	<p>L'acide azotique en dégage des vapeurs violettes, la solution traitée par AzO^5HO bleuit l'amidon.</p>	<p>L'acide azotique en dégage des vapeurs violettes, la solution traitée par AzO^5HO bleuit l'amidon.</p>	<p>L'acide azotique en dégage des vapeurs violettes, la solution traitée par AzO^5HO bleuit l'amidon.</p>	<p>L'acide azotique en dégage des vapeurs violettes, la solution traitée par AzO^5HO bleuit l'amidon.</p>	<p>AZOTATE. CHLORATE. BROMATE.</p>

CHAPITRE V

MÉTAUX ALCALINS. — POTASSIUM. — SODIUM. — LITHIUM. — ANALYSE SPECTRALE.
CÆSIUM. — RUBIDIUM. — THALLIUM. — COMPOSÉS AMMONIACAUX.

629. Caractères généraux des métaux alcalins. — Les métaux alcalins forment une véritable famille naturelle. Ils s'altèrent rapidement à l'air humide en formant des oxydes (*alcalis*) qui sont solubles dans l'eau, ramènent au bleu la teinture de tournesol rouge et donnent, avec la plupart des acides, des sels neutres solubles. Ces oxydes sont réduits par le fer et par le charbon.

Ces métaux ne forment qu'une combinaison avec le chlore ; ces chlorures n'absorbent pas le gaz ammoniac, ils se conduisent comme des corps électro-positifs vis-à-vis des chlorures d'or ou de platine.

Leur carbonate n'est décomposable par la chaleur qu'aux températures les plus élevées que nous puissions produire.

Le produit de la chaleur spécifique de ces métaux par leur équivalent donne un nombre constant 6,6 double de celui qu'on obtient avec le calcium et ses analogues : leur équivalent devrait donc être dédoublé.

POTASSIUM ($K=39$).

630. État naturel. — La nature nous présente le potassium en combinaison avec des corps très-variés. Ce métal existe à l'état de chlorure dans les eaux de la mer ; le chlorure de potassium pur ou combiné avec le chlorure de magnésium forme de vastes gisements dans le sein de la terre.

L'azotate de potasse se produit constamment à la surface des terres arables dans les pays chauds (Inde, Égypte).

Les principaux silicates qui, comme les feldspaths, entrent dans les terrains granitiques, contiennent de la potasse.

L'alcali qui existe ainsi dans le sol est puisé par les végétaux. Les végétaux terrestres absorbent de la potasse, que l'on retrouve, dans leur tige ou dans leurs racines, en combinaison avec un acide organique : aussi y a-t-il dans les cendres de tous les bois du carbonate de potasse résultant de la décomposition du sel organique sous l'influence de la chaleur.

Les animaux eux-mêmes empruntent des sels alcalins au sol et aux végétaux ; la présence de ces sels paraît être une condition essentielle de leur développement normal.

631. Découverte du potassium. — Jusqu'au commencement de ce siècle, la potasse fut regardée comme un corps simple. Davy la décomposa par l'électricité en 1807 : il opéra de la manière suivante : Un morceau de potasse, humecté d'un peu d'eau, communiquait par sa face supérieure avec un fil de platine, aboutissant au pôle négatif d'une forte pile à auge ; la face inférieure reposait sur une lame de platine communiquant avec le pôle positif. Il vit bientôt apparaître, sur le fil, de petits globules d'un métal brillant, qui s'enflammaient au contact de l'air et reproduisaient l'alcali.

En recommençant l'expérience, après avoir mis un peu de mercure dans une cavité creusée à la partie supérieure du fragment de potasse (fig. 270), on obtient un amalgame de potassium, d'où l'on peut chasser

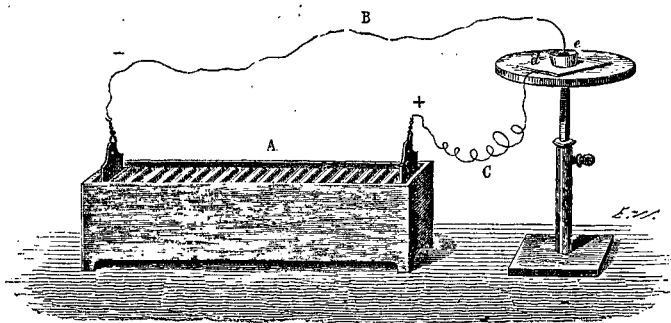


Fig. 270. — Décomposition de la potasse par la pile (Davy).

le mercure en le chauffant, dans un courant de gaz hydrogène sec.

Davy, en décomposant la potasse, eut non-seulement le mérite de découvrir un nouveau métal, mais encore de démontrer que, si la potasse se conduit vis-à-vis des acides comme un oxyde métallique : l'oxyde de plomb ou l'oxyde d'argent, c'est qu'elle est elle-même aussi composée d'un métal et d'oxygène. Il conclut immédiatement de ses expériences que la chaux, la magnésie, l'alumine et les bases analogues qui résistent à l'action de la pile contiennent chacune un métal particulier, et les recherches ultérieures ont vérifié la justesse de cette conception.

632. Préparation. — Les piles les plus énergiques ne peuvent donner que de petites quantités de potassium ; on est arrivé par des procédés purement chimiques à préparer industriellement ce métal.

633. Procédé de Gay-Lussac et Thénard. — On doit à Gay-Lussac et Thénard (1808) le premier procédé de préparation chimique de ces métaux. Il consiste à faire passer la potasse ou la soude sur le fer au rouge blanc.

De la tournure de fer bien brillante est placée dans la partie moyenne d'un canon de fusil recourbé. Toute cette partie, recouverte d'un lut in-

fusible de sable et de terre réfractaire, est placée dans un fourneau à reverbère (fig. 271), où on la chauffe au rouge blanc. L'extrémité relevée A du canon de fusil contient des fragments de potasse caustique; elle supporte une grille à combustion qui permet de chauffer la potasse de manière à la faire couler peu à peu sur la tournure de fer au moment où

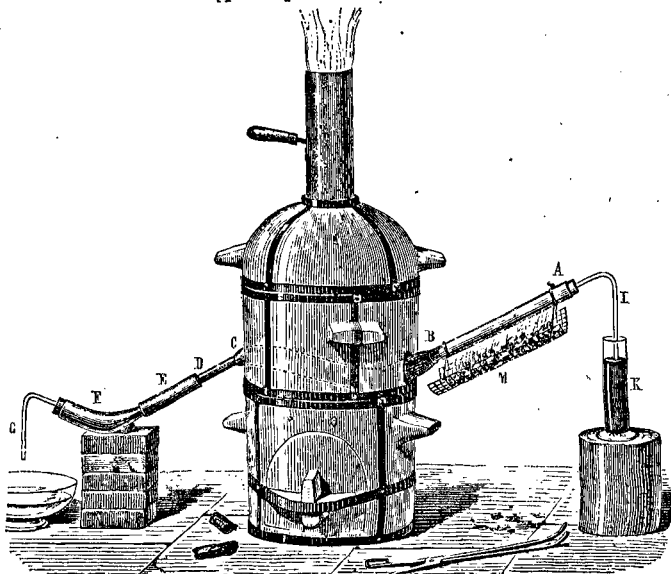


Fig. 271. — Préparation du potassium par le fer (Gay-Lussac et Thénard).

celle-ci est au rouge blanc. Cette extrémité est fermée par un bouchon traversé par un tube I qui plonge dans une éprouvette pleine de mercure, et à travers laquelle l'hydrogène pourra se dégager, si l'autre extrémité de l'appareil venait à se boucher pendant l'opération. L'autre bout du canon de fusil s'engage dans une allonge en cuivre E, à laquelle s'adapte un récipient F rempli d'huile de naphte, où le potassium vient se condenser.

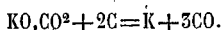
On a admis longtemps que la réaction pouvait s'exprimer par la formule $3\text{Fe} + 2\text{KO}, \text{HO} = \text{Fe}^3\text{O}^4 + \text{K}^2 + \text{H}^2$, mais Gay-Lussac et Thénard ont remarqué que la tournure de fer, portée au rouge blanc, température indispensable pour une bonne opération, n'était pas altérée, et que le passage de l'hydrate de potasse dans la partie chaude devait être très-rapide.

M. H. Sainte-Claire Deville explique cette opération par les phénomènes de dissociation : dans la partie la plus chaude, l'hydrate de potasse est partiellement décomposé en potassium, hydrogène et oxygène. Lorsque ces gaz arrivent dans la partie moins chaude, une partie de la potasse se reproduit, mais une partie de l'oxygène se combine au fer pour former de l'oxyde de fer; si le potassium ne décompose pas l'oxyde de fer ains

formé, cela tient à la vitesse du courant qui entraîne la vapeur du potassium, et aussi à ce que la petite quantité de potasse qui s'est formée à la surface de l'oxyde de fer constitue un vernis qui préserve le reste de l'oxyde de l'action des vapeurs de potassium.

Ce procédé, remarquable pour l'époque où il a été imaginé, était d'une application très-pénible; l'opération, toujours difficile à conduire, donnait un rendement assez faible; on emploie actuellement une autre méthode due à M. Brunner.

634. Procédé de Brunner. — Dès 1808, Cureaudeau avait remarqué qu'en chauffant très-fortement un mélange de carbonate de potasse et de charbon on obtient des vapeurs de potassium :



En 1825, M. Brunner prépara le potassium en utilisant cette réaction. Il chauffait dans un bon fourneau une bouteille de fer où il avait placé un mélange intime de charbon et de carbonate de potasse *impur*, que l'on obtient en calcinant le tartre brut du commerce (bitartrate de potasse mêlé de tartre de chaux). Les vapeurs de potassium se condensaient dans le tube de fer qui réunit la cornue à un grand récipient cylindrique contenant de l'huile de naphte, et refroidi par un courant d'eau. Le gaz oxyde de carbone se dégagait, entraînant de la vapeur de potassium.

Ce procédé donnait un meilleur rendement que celui de Gay-Lussac et Thénard; il laissait à désirer, parce que le potassium, qui ne réagit sur l'oxyde de carbone ni au rouge vif, ni à la température ordinaire, décompose ce gaz au rouge sombre: or, par suite de la grandeur du récipient et de la longueur du tube de communication, le gaz et la vapeur métallique, se trouvant longtemps en contact, à une température un peu inférieure au rouge, réagissaient l'un sur l'autre. De là, perte de potassium et formation de composés qui obstruaient le tube, et forçaient souvent à arrêter l'opération, au moment où elle commençait à donner d'abondantes vapeurs de potassium.

MM. Donny et Mareska, en modifiant le récipient de manière à refroidir rapidement le potassium et l'oxyde de carbone, ont réussi à augmenter le rendement de cet appareil. Leur récipient est formé de deux plaques de tôle (*fig.* 272) dont l'une C forme le corps d'une boîte plate et l'autre C' le couvercle. Ce récipient communique avec la cornue par un tube de fer très-court, qui est maintenu au rouge vif. Quand un récipient est plein de potassium, on le remplace par un autre.

Ce procédé, qui réussit bien quand on emploie le produit de la calcination du tartre brut (contenant du tartre de chaux), ne réussit pas quand on emploie le bitartrate de potasse pur. M. H. Sainte-Claire Deville a fait remarquer que la présence du carbonate de chaux, provenant de la calcination du tartrate de chaux, est indispensable; elle empêche le carbonate de potasse de fondre et de se séparer du charbon; elle main-

tient intime le mélange du carbonate avec le charbon qui doit réagir.

635. Propriétés physiques. — Le potassium est un corps solide,

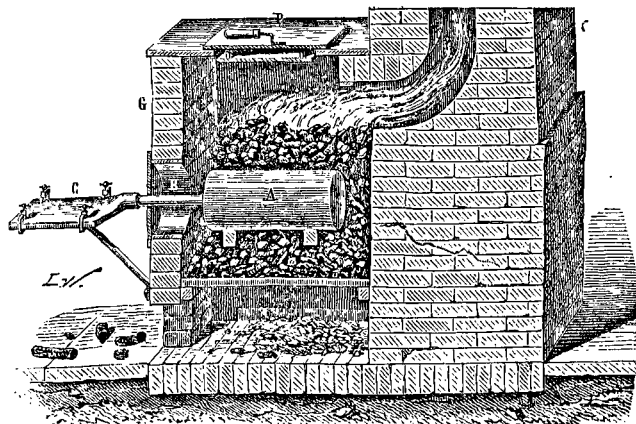


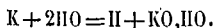
Fig. 272. — Préparation du potassium (procédé Brüner, perfectionné par Donny et Mareska).

mou et malléable comme de la cire, à la température ordinaire ; il devient dur et cassant au-dessous de 0° . Quand on le chauffe, il passe rapidement à l'état liquide : le potassium fond à $62^{\circ},5$, il distille au rouge sombre. La densité du potassium est $0,865$.

Fraichement coupé, ce métal a l'éclat et la couleur de l'argent, mais cet éclat ne se conserve que dans un milieu incapable de réagir sur le métal.

636. Propriétés chimiques. — Le potassium est le seul métal qui s'oxyde à froid dans l'air sec. Dans l'air humide le potassium s'altère rapidement à la température ordinaire, et se couvre d'une couche blanche d'hydrate alcalin ($K+O+H_2O$ dégage $69^{\circ},800$ calories)¹. A une température élevée, le métal brûle en donnant un mélange de protoxyde et de peroxyde. Sa facile altérabilité à l'air oblige à le conserver dans une huile formée exclusivement, comme l'huile de naphte, de carbone et d'hydrogène.

637. Action sur l'eau. — La décomposition de l'eau se fait à froid, elle donne de l'hydrogène et de la potasse ; on a la réaction :



Pour mettre en évidence à la fois la production de l'hydrogène et celle de l'alcali, on fait passer sous une éprouvette pleine de mercure (fig. 270) d'abord un peu d'eau, puis un globule de potassium ; aussitôt que le métal arrive au contact de l'eau, on voit se dégager un gaz qui se réunit au sommet de l'éprouvette et déprime le liquide ; le globule devient incan-

¹ $K + O + H_2O = KO,HO$ solide dégage $68,900$ cal.

$K + O + H_2O = KO,HO$ dissous dégage $82,500$ cal.

descent, puis se dissout dans l'eau, avec une petite explosion, quand le dégagement du gaz a cessé. Le liquide verdit alors le sirop de violette et bleuit le papier rouge de tournesol. Quant au gaz, il brûle au contact d'une bougie avec la flamme pâle du gaz hydrogène pur.

L'expérience se fait encore de la manière suivante : on jette un fragment de potassium sur de l'eau contenue dans une cloche (fig. 274) à bords

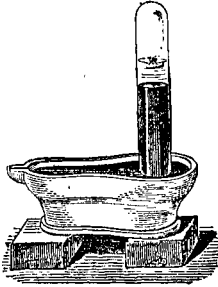


Fig. 273. — Décomposition de l'eau par le potassium.



Fig. 274. — Action du potassium sur l'eau au contact de l'air.

très-élevés, le métal fond en un globule brillant qui, entouré d'une flamme rouge violacée, s'agite et tourne rapidement à la surface du liquide. Au bout de quelque temps, la flamme s'éteint, et il reste un petit globule incandescent de potasse, qui bientôt éclate en projetant de l'eau et des fragments de potasse. C'est pour être sûr de n'être pas blessé par ces projections qu'on emploie une cloche dont les bords très-élevés retiennent la lessive projetée.

Voici l'explication de cette expérience : le potassium en arrivant au contact de l'eau la décompose, s'empare de son oxygène et met l'hydrogène en liberté, en dégageant 47,800 cal. Cette chaleur élève assez la température pour enflammer l'hydrogène et volatiliser une partie du potassium qui, en brûlant, communique à la flamme sa couleur rouge violacé. L'hydrogène en se dégageant d'un côté supprime, en cet endroit, le contact de l'eau avec le globule et repousse celui-ci dans une autre direction, de sorte que la décomposition de l'eau, et par suite le dégagement de l'hydrogène, se font en des points qui varient à chaque instant : de là le mouvement giratoire que l'on observe. Quand tout le potassium est oxydé, la flamme disparaît, et le globule incandescent de potasse, se refroidissant peu à peu, arrive à toucher l'eau ; mais à ce moment la chaleur propre du globule, jointe à la chaleur qui se dégage dans la combinaison de la potasse avec l'eau, détermine une vaporisation brusque qui lance de tous côtés des gouttelettes de liquide.

Comme le potassium dégage beaucoup de chaleur en se combinant avec l'oxygène, c'est un réducteur très-énergique, qui à une température éle-

vée décompose un grand nombre de corps oxygénés, tels que les acides carbonique (135), borique (463) et silicique (475).

Le potassium dégage beaucoup de chaleur en se combinant avec le chlore de brome et l'iode⁴. Aussi ce métal décompose un grand nombre de chlorures, tels que le chlorure d'aluminium (813) et le chlorure de magnésium (851), et beaucoup de bromures ou iodures ; il s'empare du métalloïde et met le métal en liberté : de là de nombreux usages.

Le potassium se combine non-seulement avec la plupart des métalloïdes, mais aussi avec beaucoup de métaux. Il forme avec le sodium un alliage KNa^5 qui est liquide à la température ordinaire.

Il forme avec le mercure un alliage cristallisé Hg^{24}K , en dégageant 34,200 calories, ce qui réduit la chaleur d'oxydation du potassium, dans son amalgame, à 48,100 calories (M. Berthelot).

Le potassium forme avec l'hydrogène un alliage K^3H qui a l'éclat et le grain de l'amalgame d'argent (L. Troost et P. Hautefeuille). Cet alliage est cassant ; il peut être fondu dans le vide sans subir la moindre décomposition ; il n'abandonne de l'hydrogène qu'au-dessus de 200° , et il faut le chauffer à 410° pour que la tension du gaz hydrogène dégagé (tension de dissociation) soit égale à la pression atmosphérique.

638. Applications. — Le potassium est employé comme réducteur très-énergique. Dans les laboratoires, on s'en sert pour l'analyse d'un certain nombre de gaz.

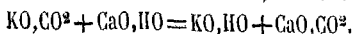
POTASSE ($\text{KO}, \text{HO} = 56$).

639. Oxydes anhydres. — Le potassium forme avec l'oxygène deux oxydes anhydres : le protoxyde KO que l'on obtient en chauffant équivalents égaux de potasse et de potassium $\text{KO}, \text{HO} + \text{K} = 2\text{KO} + \text{H}$. C'est un corps gris qui, au contact de l'air, s'empare de la vapeur d'eau et donne de l'hydrate de potasse.

Le peroxyde de potassium KO^2 (Gay-Lussac et Thénard) ou KO^4 (Vernon Harcourt) se forme lorsque du potassium est maintenu longtemps en fusion au contact de l'air.

640. Hydrate de potasse. — L'hydrate de protoxyde de potassium KO, HO est communément appelé *hydrate de potasse* ou *potasse caustique*, pour le distinguer du produit appelé *potasse du commerce*, qui n'est autre chose qu'un carbonate de potasse impur.

641. Préparation. — On prépare l'hydrate de potasse en décomposant par la chaux le carbonate de potasse dissous dans l'eau. Il se forme un précipité de carbonate de chaux insoluble, et l'alcali reste dissous :



⁴ $\text{K} + \text{Cl}, \text{gaz} = \text{KCl}$ solide	105,000 cal.	$\text{K} + \text{Cl}, \text{gaz} = \text{KCl}$ dissous	100,800 cal.
$\text{K} + \text{Br}, \text{gaz} = \text{KBr}$	100,000 »	$\text{K} + \text{Br}, \text{gaz} = \text{KBr}$	95,000 «
$\text{K} + \text{I}_2, \text{gaz} = \text{KI}$	85,400 »	$\text{K} + \text{I}_2, \text{gaz} = \text{KI}$	80,100 «

642. Potasse à la chaux. — Cette préparation se fait dans une marmite en fonte; on y dissout 1 partie de carbonate de potasse dans environ 10 parties d'eau et on chauffe; quand la liqueur est portée à l'ébullition, on y ajoute, en plusieurs fois, une partie de chaux éteinte en remplaçant l'eau, au fur et à mesure qu'elle s'évapore, pour maintenir toujours la dissolution suffisamment étendue. Sans cette précaution, la potasse *concentrée* décomposerait à son tour le carbonate de chaux formé, en produisant une réaction inverse de la première. On doit continuer l'ébullition, jusqu'à ce qu'en prenant une petite portion de la liqueur et la laissant reposer pour l'éclaircir, on obtienne une solution limpide, ne faisant plus effervescence par les acides.

On retire alors la marmite du feu et on laisse le liquide se clarifier par le repos, à l'abri du contact de l'air; on le décante ensuite dans une chaudière en fonte, où on l'évapore rapidement pour qu'il absorbe le moins possible l'acide carbonique de l'air. Quand toute l'eau a été chassée, la potasse subit la fusion ignée; on la coule sur une plaque de cuivre, où elle se solidifie. La masse, concassée de suite, doit être renfermée dans des flacons bien secs que l'on bouche hermétiquement.

Quelquefois on la coule dans une lingotière en fonte (*fig. 275*), où elle se solidifie en bâtons constituant la *Pierre à cautères*.

La potasse ainsi obtenue est la *potasse à la chaux*. Elle est impure; elle contient de la chaux avec un peu de carbonate de potasse qui s'est formé pendant l'évaporation au contact de l'air; elle contient, en outre, les chlorures et les sulfates qui se trouvent dans le carbonate de potasse du commerce.

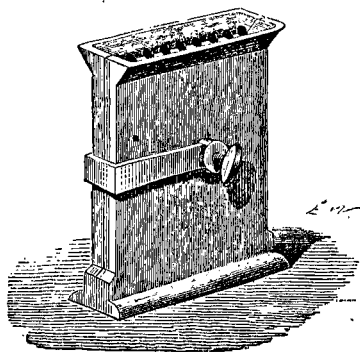


Fig. 275. — Lingotière où l'on coule la potasse.

643. Purification. Potasse à alcool. — On peut purifier la potasse à la chaux en la mettant en contact avec de l'alcool qui dissout la potasse caustique sans dissoudre les sels. Au bout de quelque temps, la liqueur se sépare en deux couches: l'inférieure contient les sels qui se sont emparés de l'eau de l'alcool; la supérieure est une dissolution alcoolique de potasse pure; on décante cette dernière et on l'évapore d'abord dans une cornue, pour recueillir la plus grande partie de l'alcool; puis, quand le liquide est réduit au tiers, on le verse dans une capsule d'argent, où on le chauffe jusqu'à ce qu'il subisse la fusion ignée; on le coule alors sur une plaque d'argent. La potasse ainsi obtenue est la *potasse à l'alcool*. Le prix élevé de l'alcool fait abandonner ce procédé. On prépare main-

tenant de la potasse pure en traitant du carbonate de potasse pur par de la chaux pure.

644. Propriétés. — La potasse caustique est un corps solide, blanc, fusible au rouge sombre, et volatil au rouge sans décomposition. Cét alcali est très-caustique; il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, en formant un autre hydrate $KO,HO + 4HO$, qui cristallise.

La potasse est déliquescente; exposée à l'air humide, elle absorbe la vapeur d'eau et se transforme peu à peu en un liquide sirupeux. L'acide carbonique de l'air, intervenant à son tour, forme un carbonate de potasse déliquescent lui-même. La potasse se dissocie au rouge blanc (633).

La dissolution de cet alcali verdit le sirop de violettes, brunit le papier de curcuma et ramène au bleu le tournesol rougi.

La potasse, même en dissolution étendue, est un caustique énergique, qui ramollit la peau et la dissout peu à peu. Elle traverse les muqueuses et perfore les membranes : aussi est-ce un poison très-énergique.

645. Applications. — La potasse pure est employée dans les laboratoires pour précipiter les oxydes insolubles. On utilise en médecine, pour établir les *caulères*, la propriété qu'a la potasse de ronger les chairs.

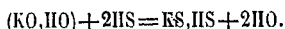
Nous verrons, à propos des potasses et des soutes du commerce, l'usage des dissolutions caustiques de ces alcalis impurs, pour le blanchiment, la fabrication des savons, le nettoyage des peintures, etc.

SULFURES DE POTASSIUM

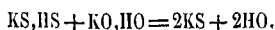
646. Composition. — Ils sont au nombre de cinq :

Protosulfure de potassium.	KS	Tétrasulfure.	KS ⁴
Bisulfure	KS ²	Pentasulfure	KS ⁵
Trisulfure.	KS ³		

647. Protosulfure. — Pour l'obtenir pur, on prend une dissolution de potasse caustique dont on fait deux parts égales. On sature l'une par un courant d'acide sulfhydrique; il se produit du sulphydrate de sulfure de potassium :



On y ajoute ensuite l'autre dissolution qui ramène le sulphydrate à l'état de protosulfure :



Cette dissolution est incolore, sa saveur est alcaline. Exposée à l'air, elle en absorbe peu à peu l'oxygène, et se colore en jaune par suite de la formation de potasse et de sulfures plus sulfurés. Elle joue le rôle de sulfobase, et dissout les sulfures acides, tels que les sulfures d'or, d'étain ou d'antimoine, en formant des sulfosels solubles et cristallisables.

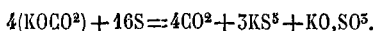
On prépare aussi du sulfure de potassium par la double décomposition du sulfate de potasse par le sulfure de baryum.

PYROPHORE DE GAY-LUSSAC. — En calcinant un mélange intime de 100 grammes de sulfate de potasse et de 60 grammes de noir de fumée, on obtient un protosulfure impur, très-divisé, et si avide d'oxygène qu'il s'enflamme spontanément quand on le projette dans l'air : de là son nom de *pyrophore*. Cette préparation se fait en chauffant le mélange au rouge, dans une cornue de grès communiquant avec un tube à dégagement dont la branche verticale a plus de 76 centimètres de longueur, et plonge dans une petite cuve à mercure.

Le charbon, décomposant le sulfate de potasse, donne de l'oxyde de carbone qui se dégage, et laisse comme résidu un mélange pulvérulent de charbon, de protosulfure et de polysulfure de potassium. On maintient la température au rouge tant que le gaz se dégage. Pendant le refroidissement, le mercure monte dans le tube, sans rentrer dans la cornue, où le vide se maintient ; on ôte ensuite le bouchon, et on projette la masse pulvérulente dans l'air, où elle s'enflamme et produit une pluie de feu.

Un équivalent de protosulfure de potassium, chauffé avec 1, 2, 3 ou 4 équivalents de soufre, donne les différents sulfures de potassium.

648. Foie de soufre. — On obtient un pentasulfure de potassium impur, appelé en médecine *foie de soufre*, en chauffant au rouge, dans un creuset, poids égaux de soufre et de carbonate de potasse. L'acide carbonique se dégage, et l'oxygène de la potasse décomposée fait passer un peu de soufre à l'état d'acide sulfurique ; le produit de la calcination est un mélange de pentasulfure de potassium et de sulfate de potasse :



Le foie de soufre est un solide brun rougeâtre, répandant à l'air l'odeur de l'acide sulfhydrique. Il se dissout dans le double de son poids d'eau. Sa dissolution est colorée en jaune rougeâtre ; elle donne avec les acides un dégagement d'acide sulfhydrique et un dépôt de soufre.

On obtient immédiatement du pentasulfure de potassium impur en faisant bouillir du soufre avec une dissolution de potasse caustique ; il se forme dans ce cas de l'hyposulfite de potasse :



On obtiendrait le même mélange de pentasulfure et d'hyposulfite, en chauffant ensemble du soufre et du carbonate de potasse au-dessous de 250°, température à laquelle l'hyposulfite ne se décompose pas.

649. Usages. — Le foie de soufre est employé en médecine pour les maladies de la peau. On l'administre ordinairement en bains.

CHLORURE DE POTASSIUM (KCl = 74,5).

650. État naturel. — Extraction. — On trouve depuis quelques années le chlorure de potassium à l'état pur et à l'état de chlorure double

de potassium et de magnésium, dans les mines de Stassfurt en Prusse et dans celle de Kalucz (Galicie orientale).

Dans ces mines, les différentes couches salines, superposées par ordre de solubilité, montrent qu'on se trouve au milieu d'une masse provenant du dessèchement d'un lac salé longtemps alimenté par l'eau de la mer. Au-dessus de dépôts très-puissants de sel gemme se trouvent d'abord des lits de sulfate de chaux anhydre qui alternent avec du sel marin; puis viennent des dépôts de sulfate triple de chaux, de magnésie et de potasse (*Polyhalite*). Le sulfate de magnésie (*Kiesérite*) et le chlorure de sodium constituent une troisième couche, et enfin le chlorure double de potassium et de magnésium (*carnallite*) avec du chlorure double de calcium et du magnésium (*tachydrile*) et de la boracite, forment la partie supérieure du dépôt salin. C'est exactement l'ordre dans lequel se déposent les sels des eaux mères des marais salants actuels. Le chlorure double impur (*carnallite*) a la composition suivante :

Chlorure de potassium	16
— magnésium	20
— sodium	25
Sulfate de magnésie	10
Eau et impuretés	29
	100

La masse saline pulvérisée est dissoute dans de grandes cuves en fonte, chauffées par de la vapeur d'eau. Quand toutes les matières solubles sont dissoutes, on laisse reposer, puis on décante et on fait cristalliser. Le chlorure de potassium cristallise, entraînant avec lui un peu de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium. On le débarrasse du chlorure de magnésium par des lavages à l'eau froide. Cette exploitation du chlorure de potassium acquiert chaque jour une importance plus considérable.

On retire encore du chlorure de potassium dans plusieurs opérations industrielles, telles que le raffinage des cendres de varech, le traitement des vinasses de betteraves, ou des eaux mères des marais salants.

651. Raffinage des cendres de varech. — Le produit de l'incinération des varechs, désigné improprement sous le nom de *soude de varech*, sert à l'extraction des chlorures de sodium et de potassium, du sulfate de potasse et enfin du brome et de l'iode. Sa composition moyenne est la suivante :

Chlorure de sodium	16,02
— potassium	15,48
Sulfate de potasse	10,20
Iode	0,60
Brome et sels solubles divers	2,70
Matières insolubles	57,00
	100,00

Ces cendres, soumises à un premier lavage méthodique, dans une série

de cuves en bois à double fond (fig. 276) de 1 mètre de hauteur, donnent une dissolution marquant 18° à l'aréomètre de Baumé, et contenant à peu près tout le chlorure de potassium et le chlorure de sodium, ainsi que les bromures et iodures. Quant au sulfate de potasse, moins soluble, il est dissous par un second lavage, fait avec une plus grande quantité

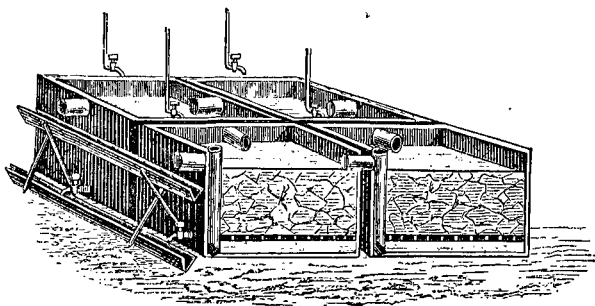


Fig. 276. — Lessivage méthodique des cendres de varech.

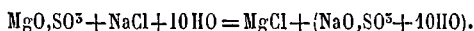
d'eau, et la nouvelle liqueur ainsi obtenue n'a besoin que d'être concentrée à chaud, pour abandonner son sulfate de potasse pur.

La première dissolution, marquant 18° B., est soumise à l'évaporation dans de grandes chaudières en tôle ; pendant cette concentration, le chlorure de sodium, qui n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid, se dépose en petits cristaux que l'on enlève au fur et à mesure et que l'on égoutte. Dès que la liqueur marque à chaud 55° Baumé, on la laisse reposer pendant une heure, puis on la décante dans des cristallisoirs, où le chlorure de potassium, moins soluble à froid qu'à chaud, cristallise ; on le purifie par un simple lavage à l'eau froide.

Les eaux mères fournies par la cristallisation du chlorure de potassium servent ensuite (382) à l'extraction du brome et de l'iode.

652. Traitement des eaux mères des marais salants. — On rejetait autrefois les eaux mères des marais salants lorsqu'elles commençaient à déposer du sulfate de magnésie avec le sel marin ; on perdait, de cette façon, tout l'acide sulfurique du sulfate de magnésie et tous les sels de potasse contenus dans ces eaux mères. M. Balard a réussi à donner des procédés industriels qui, successivement perfectionnés, permettent aujourd'hui de retirer de ces eaux tout l'acide sulfurique à l'état de sulfate de soude, et toute la potasse à l'état de chlorure de potassium.

Le principe de cette exploitation repose sur ce que, le sulfate de soude étant très-peu soluble à une température basse, on obtient, quand on refroidit convenablement un mélange de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium, une double décomposition donnant du chlorure de magnésium qui reste dans la liqueur et du sulfate de soude qui cristallise :



L'eau contient alors, outre le chlorure de magnésium, du chlorure de sodium et du chlorure de potassium, qu'on peut extraire en profitant de la différence de leur solubilité à chaud et à froid. On peut, dans cette exploitation, soit utiliser les variations naturelles de température qui se produisent en été et en hiver, soit avoir recours à un refroidissement artificiel. Nous ne décrirons ici que la marche de ce dernier procédé.

Les eaux évaporées sur le sol à 28° Baumé ont déposé les quatre cinquièmes du sel marin qu'elles contenaient; on les amène alors dans de grands réservoirs profonds d'où on les prend au fur et à mesure pour les refroidir à - 10°, à l'aide d'une puissante machine réfrigérante à ammoniacque. A cette température, l'eau abandonne les $\frac{85}{100}$ de son acide sulfurique, à l'état de sulfate de soude, qu'on égoutte et qu'on sèche. La petite quantité de sulfate de magnésie que contient encore l'eau mère ne nuit pas au reste de l'opération. Au sortir du réfrigérant, l'eau passe dans des chaudières où on l'amène à l'ébullition; elle laisse alors déposer du sel marin (*fin-fin*) très-pur. Quand l'eau marque 54° B. à l'ébullition, on la fait couler dans des cristallisoirs où, en se refroidissant, elle abandonne à l'état de chlorure double de potassium et de magnésium $\text{KCl} + 2\text{MgCl} + 12\text{HO}$ (carnallite) toute la potasse qu'elle contenait. Ce chlorure double, lavé avec la moitié de son poids d'eau froide, laisse du chlorure de potassium à peu près pur. Un mètre cube d'eau mère à 28° B. ainsi traité fournit 40^k de sulfate de soude, 120^k de sel fin-fin et 10^k de chlorure de potassium (Balard). Les eaux mères qui ont déposé leur potasse sont d'ordinaire rejetées; on pourrait cependant en extraire par refroidissement du chlorure de magnésium, utilisable soit pour la préparation de la magnésie, soit pour la préparation de l'acide chlorhydrique. Les eaux qui surnagent le chlorure de magnésium fournissent du brome quand on les traite par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse.

653. Propriétés. — Le chlorure de potassium cristallise anhydre, en cubes incolores et transparents. Il fond au rouge et se volatilise au rouge blanc. Il se dissout dans trois fois son poids d'eau à 15°, et dans moins de deux fois son poids d'eau bouillante.

654. Applications. — Le chlorure de potassium a acquis dans ces dernières années une grande importance, parce que l'industrie y trouve une partie de la potasse dont elle a besoin. C'est en effet à l'aide du chlorure de potassium que l'on obtient presque tout le chlorate de potasse du commerce (657) : c'est encore par lui que les azotates de soude, de chaux et de magnésie, qu'on trouve dans la nature, peuvent être transformés en azotate de potasse (674) destiné à la fabrication de la poudre. Il sert enfin à préparer le sulfate de potasse, et par suite le carbonate de potasse.

Les sels de potasse employés comme engrais donnent de bons résultats pour la culture des céréales; ils n'en donnent pas pour la culture des pommes de terre et des betteraves.

655. Bromure de potassium KBr. — On le prépare en décomposant par le carbonate de potasse en dissolution le bromure de fer obtenu par la même méthode que l'iodure de fer (656). On filtre, puis on concentre la dissolution, qui abandonne par refroidissement le bromure à l'état de cristaux cubiques, anhydres, très-solubles dans l'eau; leur saveur est salée. On l'utilise en médecine contre les fièvres, les migraines, etc.

656. Iodure de potassium KI. — Il existe dans les varechs. —

Pour le préparer, on ajoute de l'iode à une solution concentrée de potasse caustique, jusqu'à saturation; il se forme de l'iodure et de l'iodate de potasse; on évapore à siccité et on calcine le produit au rouge, de manière à décomposer l'iodate. Il faut ensuite dissoudre le résidu dans l'eau bouillante. — On l'obtient très-pur en décomposant, par le carbonate de potasse, l'iodure de fer obtenu de la manière suivante : on ajoute peu à peu 5^{gr} de limaille de fer dans 100^{gr} d'eau, à laquelle on a mêlé d'abord 15^{gr} d'iode; tout l'iode passe peu à peu à l'état d'iodure de fer, et la liqueur, d'abord colorée en brun, devient verte. On la filtre, on lave le résidu avec de l'eau pure, que l'on fait également passer sur le filtre. On traite ensuite les liqueurs filtrées par une solution de carbonate de potasse; il se précipite du carbonate de fer et il se forme de l'iodure de potassium qui reste dans la liqueur. On fait bouillir, on filtre et on évapore la solution filtrée, qui dépose par refroidissement l'iodure de potassium en cristaux cubiques blancs d'une saveur salée et âcre. Il est très-soluble dans l'eau, même à froid : 100^{gr} d'eau à 18° en dissolvent 145^{gr} avec abaissement de température.

L'acide azotique, versé dans une solution d'iodure de potassium, donne un dépôt d'iode. L'iodure de potassium est très-employé en médecine contre le goître et la scrofule; il l'est également en photographie.

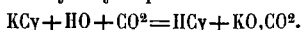
657. Fluorure de potassium KF. — Le fluorure de potassium s'obtient en saturant le carbonate de potasse par l'acide fluorhydrique. Il cristallise en cubes déliquescents. Il forme avec l'acide fluorhydrique un fluorhydrate de fluorure de potassium KF, HF, qui cristallise en lamelles carrées (438 note).

Il se combine avec le fluorure de bore et avec le fluorure de silicium.

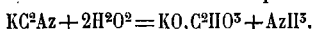
658. Cyanure de potassium KCy. — Le cyanure de potassium se produit par la combustion du potassium dans le cyanogène (446) ou par la combinaison de l'acide cyanhydrique avec la potasse (456). On le prépare en grand, à Newcastle, par l'action de l'azote sur le charbon de bois imprégné de potasse et chauffé au rouge (105). On l'obtient encore en calcinant des matières organiques azotées avec du carbonate de potasse, ou en décomposant en vase clos le cyanure jaune FeK^2Cy^3 (914). On lessive la masse et on évapore la solution à siccité.

Le cyanure de potassium cristallise en cubes déliquescents; on le trouve dans le commerce, en plaques blanches, fondues, qu'il faut conser-

ver à l'abri de l'air humide, car la vapeur d'eau et l'acide carbonique le décomposent en acide cyanhydrique et carbonate de potasse :



À l'ébullition, sa dissolution donne du formiate de potasse et de l'ammoniaque



Il dissout le chlorure d'argent; on en emploie de grandes quantités dans la galvanoplastie.

659. Sulfo-cyanure de potassium KS, CyS. — On l'obtient en chauffant 46 parties de cyanure jaune avec 17 parties de carbonate de potasse et 32 parties de soufre jusqu'à fusion pâteuse; on mélange intimement avec une tige de fer et on laisse refroidir. On traite par l'alcool bouillant la masse concassée, on filtre et on évapore. On purifie par une nouvelle cristallisation. Il cristallise en prismes anhydres déliquescents, qui se dissolvent dans l'eau, avec abaissement de température. C'est un réactif précieux pour reconnaître des traces d'un sel de sesquioxyde de fer : il donne une belle coloration rouge.

659 bis. Cyanate de potasse. — On l'obtient en chauffant au rouge sombre, dans une bassine en tôle, un mélange intime de 2^e de ferrocyanure de potassium bien desséché et de 1^e de bioxyde de manganèse sec et bien pulvérisé. On remue constamment la masse; elle noircit peu à peu et devient pâteuse. On laisse refroidir, on pulvérise, puis on épuise par l'eau froide qui dissout le cyanate de potasse formé.

CARBONATE DE POTASSE (KO,CO²)

660. Carbonate impur. Potasse du commerce. — Sous le nom très-impropre de *potasse*, on désigne le carbonate de potasse impur, que fournit l'incinération des végétaux terrestres. Les plantes qui croissent loin de la mer renferment de grandes quantités de potasse, combinée avec des acides organiques, comme l'acide acétique, l'acide oxalique ou l'acide tartrique. Aussi, quand on les brûle, laissent-elles un résidu grisâtre, appelé cendres, dans lequel la potasse se trouve généralement à l'état de carbonate, mêlé avec des chlorures, sulfates, phosphates ou silicates de différentes bases, qu'un lessivage méthodique permet de séparer facilement. Toutes les plantes ne laissent pas la même quantité de cendres; les plantes herbacées en donnent plus que les plantes ligneuses.

CENDRES SÈCHES LAISSÉES PAR 100 PARTIES DU VÉGÉTAL.

Aune.	0,40	Bouleau.	1,00	Sarments de vigne. . .	4,66
Charme.	0,60	Pin.	1,50	Paille de blé.	4,50
Peuplier.	0,80	Chêne.	5,50	Tiges de pois.	11,50
Sapin.	0,85	Chardons.	4,05	» de pom. de terre. . .	15,00

Ces nombres sont seulement approximatifs; ils varient pour une même plante avec la nature du terrain. D'ailleurs, les différentes parties d'une même plante ne fournissent pas la même quantité de cendres. Dans les arbres, l'écorce en donne plus que les feuilles, celles-ci plus que les branches, les branches plus que le tronc,

Ces cendres ont une composition complexe variable; elles contiennent une partie soluble formée de carbonate de potasse, de sulfate de potasse et de chlorure de potassium, avec des traces de silicate de potasse. La partie insoluble est surtout composée de carbonate de chaux, avec un peu de phosphate de chaux, et de la silice. Les poids de cendre et de carbonate de potasse fournis par 1000 parties de bois sont, d'après Hess :

	CENDRES.	POTASSE.		CENDRES.	POTASSE.
Sapin.	3,40	0,45	Orme.	25,50	5,90
Hêtre.	5,80	1,27	Saule.	28,00	2,85
Frêne.	12,20	0,74	Vigne.	34,00	5,50
Chêne.	13,50	1,50	Fougère.	36,40	4,25

INCINÉRATION. — Cette incinération se pratique surtout dans les contrées où les forêts sont abondantes, et les moyens de transport des bois difficiles, comme en Amérique, par exemple. On utilise aussi pour cet usage les plantes herbacées qui couvrent les immenses steppes de la Russie, et les broussailles que fournit l'exploitation des forêts.

Les plantes, à peu près desséchées par une longue exposition à l'air, sont brûlées soit dans des fosses de 1 mètre environ de profondeur, soit sur des aires planes, bien battues, et abritées contre le vent. On alimente le feu jusqu'à ce qu'on ait assez de cendres.

LESSIVAGE. — Les cendres ainsi obtenues sont lessivées dans des tonneaux. L'eau qui a séjourné douze heures sur une première masse en a dissous la plus grande partie des substances solubles; on la soutire et on la verse sur des cendres neuves, pour qu'elle s'enrichisse encore plus pendant qu'on verse sur les premières une nouvelle quantité d'eau qui leur enlève encore des sels solubles. Après trois ou quatre lessivages successifs, les cendres ne contiennent plus que des matières insolubles¹. Les eaux, qui se sont enrichies jusqu'à marquer 15° Baumé, sont évaporées, et donnent une matière solide de couleur brune, qui constitue le *salin*.

Ce salin, calciné au contact de l'air, pour brûler les matières organiques, qui lui donnent la couleur brun noirâtre, fournit un produit grisâtre, qui n'est autre que la potasse brute du commerce, appelée, suivant son origine, potasse d'Amérique, de Russie ou des Vosges.

Les plus belles potasses, celles où les matières organiques ont été bien brûlées, sont blanches; on les appelle *perlusses* (cendres perlées).

RAFFINAGE. — Pour extraire des potasses brutes le carbonate de potasse, on les traite à froid par leur poids d'eau; le carbonate de potasse se dissout presque seul, parce que le chlorure de potassium et le sulfate de potasse sont très-peu solubles dans une dissolution de carbonate de potasse. La liqueur décantée et évaporée donne la potasse raffinée, ou carbonate de potasse du commerce; il contient un peu de carbonate de soude.

661. Cendres gravelées. — Les cendres gravelées sont du carbo-

¹ Ce résidu insoluble, appelé *charrée*, est utilisé comme engrais, à cause des matières organiques et des phosphates qu'il contient,

nate de potasse provenant de la décomposition par la chaleur du bitartrate de potasse qui existe dans la lie des vins. Ces lies, mises à égoutter, puis comprimées et séchées, sont incinérées sur une aire plane.

662. Potasses diverses. — Indépendamment des potasses naturelles, dont nous venons de parler, on trouve encore dans le commerce de la potasse provenant des *salins de betterave* (663) et de la *potasse artificielle*, obtenue en traitant le sulfate de potasse par le procédé que nous indiquerons à propos de la soude artificielle.

663. Exploitation des vinasses de betteraves. — Les mélasses de betteraves soumises à la fermentation et distillées donnent de l'alcool, laissent pour résidu des *vinasses*, liquide brun, contenant des sels de potasse.

En 1837, M. Dubrunfaut montra qu'il suffit de concentrer les vinasses, puis de dessécher le produit, et enfin de calciner sur la sole d'un four à réverbère (fig. 277), pour obtenir le *salin* de betterave, très-riche en car-

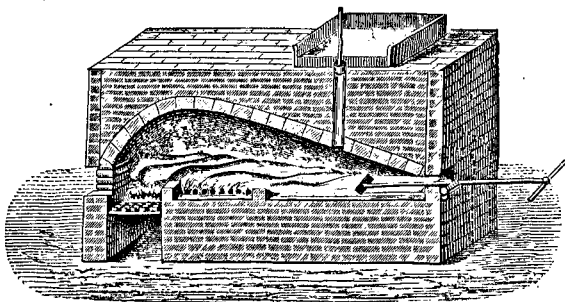


Fig. 277. — Four pour calciner les vinasses de betterave.

bonate de potasse. Les produits gazeux provenant de la décomposition des matières organiques étaient en partie brûlés, en partie entraînés avec les gaz de la combustion et rejetés par la cheminée dans l'atmosphère.

M. C. Vincent, en remplaçant la calcination par une distillation, a réussi à recueillir et utiliser des produits organiques très-importants que nous examinerons à propos de l'alcool méthylique. Les vinasses marquant 4° Baumé sont concentrées à l'air libre jusqu'à 37°, puis coulées dans des cornues en fonte, où elles sont soumises à la distillation. Après 4 heures de chauffe, on retire des cornues un *salin* noir, poreux, facile à lessiver, et plus riche en carbonate de potasse que le salin fait dans les fours à réverbère. Les produits volatils (alcool méthylique, ammoniaque, triméthylamine, etc.) dégagés pendant la distillation sont condensés dans des réfrigérants. On utilise comme combustibles les gaz non condensés⁴.

⁴ A l'usine de Courrières on traite par jour 90,000 kil. de mélasse donnant 250 hectolitres d'alcool à 90° et 400,000 kil. de vinasses. Celles-ci fournissent 10,000 kil. de

Le *salin de betterave* a une composition variable avec la nature du sol où la betterave a été cultivée, mais qui s'éloigne peu de la suivante :

Sulfate de potasse	4
Chlorure de potassium	20
Carbonate de soude	18
Carbonate de potasse	32
Matières insolubles	26
	100

Ce salin, lavé méthodiquement, donne un liquide marquant 30° Baumé ; on le concentre dans des chaudières jusqu'à 42°, puis on le décante dans des cristallisoirs. Pendant son refroidissement, il dépose d'abord le sulfate de potasse, que l'on enlève au fur et à mesure ; le chlorure de potassium cristallise ensuite.

L'eau mère, concentrée par l'ébullition jusqu'à 50° Baumé, et abandonnée de nouveau dans un cristallisoir, laisse déposer des cristaux de carbonate double de potasse et de soude. Dès que tout le carbonate de soude est déposé, on évapore à sec et on calcine le résidu, qui est du carbonate de potasse. Quant au carbonate double de soude et de potasse, il suffit de le traiter par une petite quantité d'eau bouillante, pour le dédoubler en carbonate de potasse qui se dissout, et carbonate de soude insoluble dans ces conditions. L'eau chargée de carbonate de potasse est évaporée et calcinée.

On obtient un carbonate de potasse presque pur par le lavage à froid des laines *en suint*. Les eaux de lavage, évaporées, donnent un résidu que l'on calcine. Le produit ainsi obtenu, traité par l'eau, fournit du carbonate de potasse exempt de soude. Le lessivage de 1000 kilogr. de laine en fournit au moins 75 kilogr.

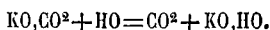
664. Carbonate de potasse pur. — On prépare le carbonate de potasse pur en calcinant du bioxalate ou du bitartrate de potasse purs.

Avec ce dernier sel, on obtient un résidu noir, mélange de carbonate de potasse¹ et de charbon. On en extrait le carbonate, en lavant ce résidu à l'eau froide.

PROPRIÉTÉS. — Le carbonate de potasse sec est blanc ; il est déliquescent au contact de l'air, et se dissout dans son poids d'eau froide. Sa réaction est fortement alcaline ; il fond au rouge et résiste à la chaleur blanche sans se décomposer. La vapeur d'eau en chasse l'acide carbonique à une température élevée :

salin de potasse, puis 100 kil. d'alcool méthylique, 1,600 kil. de sulfate d'ammoniaque et 1,800 kil. d'eaux mères concentrées contenant les sels de triméthylamine.

¹ On préparait autrefois beaucoup de carbonate de potasse impur en calcinant le bitartrate de potasse avec une ou deux fois son poids d'azotate de potasse. Dans le premier cas, la combustion du charbon de l'acide tartrique par l'oxygène de l'azotate n'était pas complète, et on obtenait un résidu noir, appelé *flux noir*, formé de carbonate de potasse contenant un peu de cyanure de potassium produit par la combinaison du carbone et de l'azote en présence de l'alcali. Dans le second cas, la combustion était complète, le résidu était blanc ; on l'appelait *flux blanc*. Il contenait fréquemment un peu d'azotite de potasse.



Chauffé avec du charbon, il donne du potassium (634).

665. Bicarbonate de potasse. — En faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution concentrée de carbonate neutre de potasse, on obtient du bicarbonate, qui cristallise en prismes obliques à base rhombe. Ces cristaux ne sont pas déliquescents, ils se dissolvent dans environ quatre fois leur poids d'eau à la température ordinaire. Cette dissolution bleuit la teinture rouge de tournesol. Ce bicarbonate, calciné, perd la moitié de son acide carbonique et laisse du carbonate neutre bien pur.

666. Applications des potasses du commerce. — Les potasses brutes sont utilisées pour la transformation de l'azotate de chaux en azotate de potasse (974). Les potasses raffinées sont employées pour la verrerie de Bohême, pour la cristallerie et les verres d'optique (flint-glass, crown-glass). Elles servent à la préparation du bleu de Prusse, des cyanures et des silicates. Rendues caustiques par la chaux, elles sont propres au blanchiment des toiles et au dégraissage des tissus. Elles entrent dans la fabrication des savons mous, de l'eau de Javel et du chlorate de potasse. L'eau seconde dont se servent les peintres pour nettoyer les peintures à l'huile sur le bois ou sur les murailles est une dissolution faible de potasse légèrement caustique.

667. Essais alcalimétriques. — Comme le prix des potasses et des soudes du commerce dépend uniquement de la quantité d'alcali qu'elles contiennent à l'état libre ou à l'état de carbonate, il était important d'avoir un moyen pratique de reconnaître le *titre pondéral*, ou le *nombre de centièmes* de potasse pure, par exemple, que contient une potasse du commerce. La méthode suivante, due à Gay-Lussac et journellement employée dans l'industrie, résout le problème d'une manière très-simple. Elle est fondée sur la détermination de la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer l'alcali d'une potasse brute. Il est bien évident que la richesse de cette potasse sera proportionnelle au poids de l'acide nécessaire pour produire la saturation. Le moment de la saturation sera d'ailleurs reconnu à l'aide du tournesol bleu, qui, ajouté à la dissolution de potasse, passera au *rouge pelure d'oignon* dès qu'on aura ajouté une goutte d'acide en excès.

Voici comment on applique cette méthode : on sait que 49^{gr} d'acide sulfurique monohydraté (SO³,HO) peuvent saturer 47^{gr} de potasse (KO). Si donc, dans un vase jaugé A (fig. 278), de 1 litre de capacité, on verse d'abord environ 1 demi-litre d'eau, puis 98^{gr} d'acide sulfurique, et enfin une nouvelle quantité d'eau suffisante pour achever de remplir le vase jusqu'au trait marqué 1, on aura une dissolution dont 50 centimètres

¹ Le mélange de l'acide sulfurique et de l'eau doit se faire avec précaution. Après avoir versé l'acide dans le vase contenant déjà 500 c.c. d'eau, on ajoute de l'eau en agitant continuellement jusqu'à ce que le vase soit rempli au trait ; puis on laisse re-

cubes contiendront 4^{sr},9 d'acide monohydraté. Cette dissolution est ce qu'on appelle *la liqueur normale d'acide sulfurique*.

Dans un autre vase B (fig. 279) on fait dissoudre 47^{sr} de potasse du commerce avec assez d'eau pour former un demi-litre de liqueur¹ :

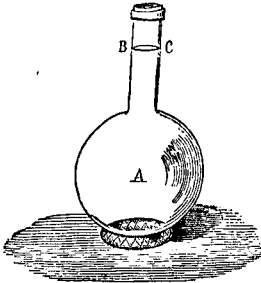


Fig. 278. — Ballon jaugé d'un litre.

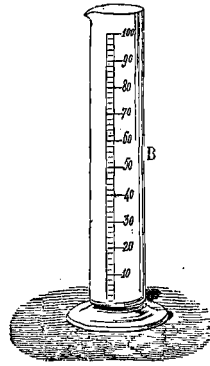


Fig. 279. — Éprouvette d'un demi-litre.

50 centimètres cubes de cette dissolution contiendront 4^{sr},7 de potasse.

Cela posé, on prend dans le vase B, à l'aide d'une pipette M (fig. 280), 50^{cc} de la dissolution alcaline, on les verse dans un vase cylindrique C (fig. 281) et on colore cette liqueur avec quelques gouttes de teinture de tournesol. On remplit alors de la liqueur acide une burette D (fig. 382), de la capacité de 50^{cc} et divisée en 100 parties égales, et on fait couler goutte à goutte cet acide de la burette dans le vase C, où se trouve l'alcali; on fait tourner constamment ce vase pour bien mêler les liquides. La liqueur, qui était restée bleue dans les premiers instants, devient, à un certain moment, rouge vineux; l'apparition de cette teinte avertit que l'on a versé à peu près la moitié de la quantité d'acide nécessaire à la saturation. L'acide carbonique déplacé par l'acide sulfurique s'est d'abord combiné au carbonate non décomposé, pour le transformer en bicarbonate. Quand une moitié de l'alcali a été saturée par l'acide sulfurique, l'autre moitié est passée à l'état de bicarbonate; dès lors, l'addition d'une nouvelle quantité d'acide sulfurique met en liberté de l'acide carbonique, qui colore la liqueur en rouge vineux. On continue à verser l'acide goutte à goutte, jusqu'à ce que la couleur rouge

froidir, et l'on remet, à l'aide d'une pipette, quelques gouttes d'eau, pour établir l'affaiblissement, quand la température est devenue stationnaire.

¹ Quand on doit faire l'essai d'une grande quantité de potasse du commerce, on a soin de choisir des fragments dans les différentes parties de la masse, afin d'en connaître la richesse moyenne. Les 47 grammes de potasse doivent être broyés dans un mortier, de manière que les matières solubles puissent se dissoudre, et on lave plusieurs fois le mortier avec de l'eau que l'on ajoute pour compléter les 500 c.c.

pelure d'oignon apparaisse. On s'arrête alors et on note la division de la burette. Si l'on a dû employer, par exemple, le contenu de 60 divisions, c'est que la potasse brute contenait 60 centièmes, c'est-à-dire 60 pour 100 de potasse.

Quand on veut avoir, à un demi-centième près, le titre pondéral, on

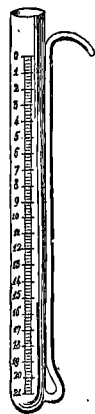
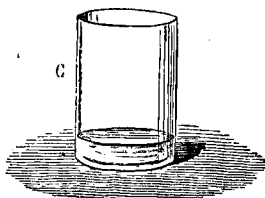


Fig. 280. — Pipette. Fig. 281. — Vase cylindrique pour essai. Fig. 282. — Burette.

ne regarde ce premier essai que comme une indication approchée, et on recommence l'expérience, en versant immédiatement 59 divisions d'acide dans l'alcali. On n'a pas ajouté de teinture de tournesol à cette liqueur, mais on reconnaît son alcalinité en en prenant une goutte à l'aide d'une baguette de verre, et la posant sur une feuille de papier légèrement colorée en bleu par le tournesol. On continue à ajouter l'acide goutte à goutte en recommençant l'essai sur le papier (chaque goutte représente un quart de division); on doit s'arrêter quand la coloration rouge apparaît et persiste même quand on chauffe le papier. La teinte rougeâtre due à l'acide carbonique libre disparaît rapidement sans même qu'il soit besoin de chauffer. — On détermine de cette façon le titre à $1/5$ ou au moins $1/4$ de centième près.

On remplace fréquemment là burette de Gay-Lussac, que nous venons d'indiquer, par la burette de Mohr (fig. 283), qui est plus commode.

L'essai des sodes du commerce se fait de la même façon : il suffit de remplacer les 47 grammes de potasse par l'équivalent 31 grammes de soude du commerce.

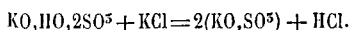
La potasse d'Amérique	-	contient d'ordinaire de 50 à 55 p. 100 d'alcali.
— de Russie	—	de 48 à 52 —
— des Vosges	—	de 38 à 44 —
— de betterave épurée	—	de 53 à 65 —
La soude d'Alicante	—	de 55 à 58 —
— artificielle brute	—	de 14 à 21 —
Le sel de soude	—	de 50 à 50 —

SULFATE DE POTASSE (KO,SO^5)

668. Préparation. — Nous avons déjà vu qu'on obtient du sulfate de potasse dans le traitement des cendres de varech (651) et dans l'exploitation des salins de betterave (663).

On en prépare encore une certaine quantité en traitant le chlorure de potassium par l'acide sulfurique, dans des appareils semblables à ceux qui servent à la fabrication du sulfate de soude.

La préparation de l'acide azotique par le nitre (190) donne un sulfate acide de potasse $\text{KO},\text{HO},2\text{SO}^5$ cristallisant en prismes rhomboïdaux droits, fusible à 200° , et décomposable au rouge en sulfate neutre et acide sulfurique anhydre. On transforme dans l'industrie ce sulfate acide en sulfate neutre, par une calcination avec du chlorure de potassium :



669. Propriétés. — Le sulfate de potasse anhydre cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces. Il a une saveur amère. Il est trois fois plus soluble à chaud qu'à froid. 100 grammes d'eau dissolvent $8^r,360$ de sulfate à 0° , et 26 grammes à 100° .

Il forme avec l'acide sulfurique un bisulfate, et avec le sulfate d'alumine un sulfate double, appelé *alun de potasse*.

670. Applications. — Le sulfate de potasse sert à la préparation du carbonate de potasse et à celle de l'alun.

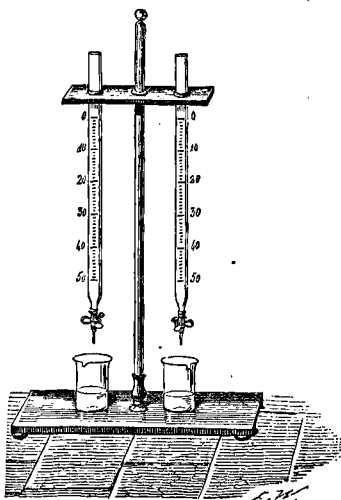


Fig. 283. — Burette de Mohr.

AZOTATE DE POTASSE (KO,AzO^5)

671. État naturel. — L'azotate de potasse, appelé aussi *nitre* ou *salpêtre*, existe tout formé dans la nature. Dans les pays chauds, comme aux Indes, en Égypte, etc., il apparaît à la surface du sol, pendant la période de sécheresse qui suit la saison des pluies. La terre, d'abord noire et humide, devient blanche et pulvérulente; elle semble cachée sous la neige. Si on balaye le terrain et que la sécheresse continue, on voit bientôt apparaître une nouvelle récolte. — Dans les régions tempérées, le salpêtre se forme sur le sol et les murs des lieux humides, comme dans

les écuries et les étables. — Enfin, dans les contrées froides, on détermine la production du nitre en exposant à l'action de l'air des terres poreuses, mêlées avec des cendres et des matières organiques, fumier, etc.

Les procédés que l'on emploie pour extraire le nitre varient avec les conditions dans lesquelles on le rencontre.

672. Salpêtre de l'Inde. — Pour recueillir le salpêtre dans les grandes plaines de la Chine et de l'Inde, en Égypte et dans l'île de Ceylan, on enlève la terre salpêtrée sur une profondeur de quelques centimètres, et on la lessive. La liqueur ainsi obtenue est placée dans de grandes bassines, où elle s'évapore rapidement sous l'influence de la chaleur solaire, en laissant des cristaux de nitre, qui constituent le *salpêtre brut de l'Inde*. Ce sel, qui contient jusqu'à 5 pour 100 d'impuretés (sel marin et matières terreuses), est soumis en Europe au raffinage.

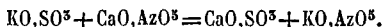
973. Emploi du nitrate de soude. — Une grande partie de l'azotate de potasse employé en Europe est actuellement obtenue à l'aide du nitrate de soude du Pérou. Il suffit de le traiter par le chlorure de potassium, pour déterminer par concentration à chaud la formation du chlorure de sodium qui, n'étant pas plus soluble à chaud qu'à froid, cristallise à la température d'ébullition; l'azotate de potasse, beaucoup plus soluble à chaud qu'à la température ordinaire, se dépose par refroidissement.

974. Lessivage des matériaux salpêtrés. — On peut extraire une certaine quantité de nitre des plâtras qui proviennent de la démolition des murs des caves, des cours humides ou des étables et des écuries.

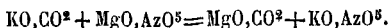
On met dans une grande cuve un mètre cube de plâtras, et on y verse la quantité d'eau nécessaire pour recouvrir toute la masse. Au bout de 10 heures, on soutire l'eau, dont la moitié environ s'écoule; le reste est retenu par la matière qu'elle imbibe. On ajoute alors une quantité d'eau égale à celle qui s'est écoulée, et on recommence de 10 heures en 10 heures, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Les eaux de lavage ainsi obtenues passent successivement dans d'autres cuiviers, semblables aux premiers, jusqu'à ce qu'elles soient assez concentrées.

Les dissolutions contiennent alors, outre l'azotate de potasse, des azotates de chaux et de magnésie, ainsi que des chlorures de calcium, de magnésium et de sodium. Pour transformer tous les azotates en azotate de potasse, on peut filtrer la liqueur sur des cendres riches en carbonate et sulfate de potasse; il se dépose alors du sulfate de chaux et des carbonates de chaux et de magnésie.

En effet, le sulfate de potasse décompose l'azotate de chaux, grâce à l'insolubilité du sulfate de chaux ;



Le carbonate de potasse, décomposant les azotates de chaux et de magnésie, donne avec ce dernier, par exemple :



Les chlorures de calcium et de magnésium sont ramenés, par suite de réactions semblables, à l'état de chlorure de potassium. La dissolution ne contient plus alors que de l'azotate de potasse avec des chlorures de potassium et de sodium.

Comme le prix des cendres est assez élevé, on préfère employer le procédé suivant, qui est moins direct, mais qui conduit plus économiquement au même résultat. Les lessives sont d'abord traitées par de la chaux, qui transforme les sels de magnésie en sels de chaux, par suite de la moindre solubilité de la magnésie, qui se précipite. On traite ensuite la liqueur par du sulfate de soude, qui précipite la chaux à l'état de sulfate de chaux. La dissolution, contenant alors des sels de potasse et de soude, est concentrée à chaud avec du chlorure de potassium, obtenu économiquement par l'un des procédés déjà indiqués. Par suite de la grande différence de solubilité des azotates à chaud et à froid, on peut faire cristalliser à chaud tout le chlorure de sodium et l'excès de chlorure de potassium; il ne reste dans la liqueur que de l'azotate de potasse. Cette séparation se fait dans une grande chaudière en cuivre (*fig. 284*), maintenue à la température de l'ébullition. A mesure que l'eau s'évapore, on ajoute de nouvelles quantités de liquide, de manière à maintenir la cuve pleine. Il se produit des dépôts boueux qui, entraînés par le mouvement ascendant du liquide, le long des parois chauffées, viennent redescendre au milieu de la chaudière, où on a suspendu un petit chaudron destiné à les recevoir; on retire et on vide ce chaudron chaque fois qu'il en est à peu près rempli. Bientôt la liqueur est assez concentrée pour que le chlorure de sodium, qui n'est pas beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, commence à se déposer au fond de la chaudière; on l'enlève au fur et à mesure. Le chlorure de potassium cristallise ensuite, on l'enlève de même, et, quand l'évaporation est assez avancée pour qu'une goutte de liquide se fige au contact d'un corps froid, on le décante dans des bassins, où la plus grande partie de l'azotate de potasse cristallise par refroidissement. Les

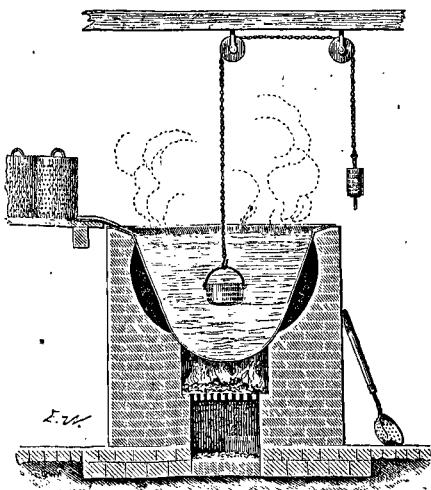


Fig. 284. — Concentration du nitre.

l'ébullition. A mesure que l'eau s'évapore, on ajoute de nouvelles quantités de liquide, de manière à maintenir la cuve pleine. Il se produit des dépôts boueux qui, entraînés par le mouvement ascendant du liquide, le long des parois chauffées, viennent redescendre au milieu de la chaudière, où on a suspendu un petit chaudron destiné à les recevoir; on retire et on vide ce chaudron chaque fois qu'il en est à peu près rempli.

Bientôt la liqueur est assez concentrée pour que le chlorure de sodium, qui n'est pas beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, commence à se déposer au fond de la chaudière; on l'enlève au fur et à mesure. Le chlorure de potassium cristallise ensuite, on l'enlève de même, et, quand l'évaporation est assez avancée pour qu'une goutte de liquide se fige au contact d'un corps froid, on le décante dans des bassins, où la plus grande partie de l'azotate de potasse cristallise par refroidissement. Les

eaux mères, contenant encore des nitrates, sont mêlées aux lessives qui n'ont pas encore subi l'évaporation. Le salpêtre ainsi obtenu, ou salpêtre brut, doit être soumis au raffinage.

675. Nitrères artificielles. — Dans les contrées froides, on détermine artificiellement la production du nitre : pour cela, on mêle du fumier avec des terres poreuses, contenant de la chaux et des alcalis, et on forme avec ce mélange des murs disposés perpendiculairement à la direction des vents dominants du pays. Ces murs sont arrosés de temps en temps avec de l'urine, qui fournit des matières azotées, et de l'eau pour remplacer celle qui s'est évaporée. Il se forme des efflorescences de salpêtre sur la partie du mur exposée à l'action du vent. On enlève la couche superficielle ainsi salpêtrée et on la lessive. Les matières non dissoutes sont ensuite réparties sur la face opposée du mur, qui conserve ainsi la même épaisseur et ne fait que reculer peu à peu.

676. Raffinage. — Le salpêtre brut contient toujours des chlorures dont la déliquescence le rend impropre à la fabrication de la poudre ; on le purifie par le raffinage. Cette opération consiste à dissoudre le salpêtre dans le cinquième de son poids d'eau bouillante. La plus grande partie du sel marin et du chlorure de potassium reste au fond de la chaudière ; on l'enlève avec des râpeaux. On étend ensuite la liqueur avec un peu d'eau, et on la clarifie en y ajoutant de la colle forte, qui fait remonter toutes les impuretés à la surface sous forme d'écume. On les enlève au fur et à mesure, et, quand la clarification est complète, on

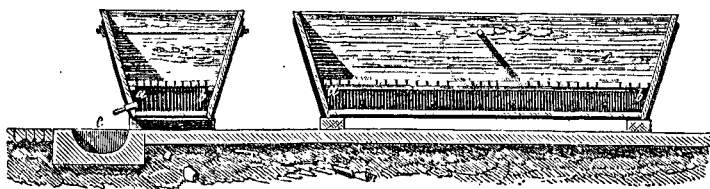


Fig. 285. — Cuve pour la purification du nitre.

cesse le feu ; on laisse reposer la liqueur, puis on la transvase dans des cristallisoirs très-larges, où l'on agite sans cesse, de manière à empêcher la formation de gros cristaux qui emprisonneraient de l'eau mère, et par suite un peu de chlorure.

Le sel, une fois égoutté, doit subir une dernière opération : on le place dans des caisses munies d'un double fond (*fig. 285*) percé de trous, et après l'avoir bien tassé, on l'arrose avec de l'eau saturée à froid d'azotate de potasse pur ; cette eau ne peut plus dissoudre de nitre, mais elle dissout et entraîne les chlorures. On amène ainsi le salpêtre à ne contenir que 2 millièmes de sels étrangers. Le séchage du salpêtre raffiné se fait sur les fours qui servent au raffinage.

677. Phénomènes de la nitrification. — La nitrification est

corrélative de l'existence des ferments organisés (MM. Schloësing et Müntz) qui déterminent l'oxydation lente de l'ammoniaque et des matières organiques azotées, analogues à l'*humus* et aux acides bruns des terres fertiles et du terreau. On a constaté une connexité constante entre la fertilité et la nitrification. En Amérique, comme sur les bords du Gange, ou en Algérie et en Espagne, les pays les plus fertiles sont les seuls qui donnent du salpêtre. A ces matières humiques doivent d'ailleurs être mêlés des détritius de roches feldspathiques, qui apportent la potasse nécessaire à la formation du nitre.

Le terrain doit de plus être très-léger, c'est-à-dire tel que l'air puisse y circuler facilement. La nitrification a surtout lieu dans l'obscurité.

L'oxydation des matières organiques intervient non-seulement dans les pays chauds, mais encore dans nos contrées, dans les écuries, les étables et les caves. — Il est certain qu'à ces causes de production du nitre vient encore s'ajouter l'action de l'acide azotique et des autres composés oxygénés de l'azote, produits dans les orages si fréquents des pays chauds. Ces corps entraînés par les pluies se combinent avec les bases qu'ils rencontrent dans le sol.

678. Propriétés. — L'azotate de potasse cristallise anhydre, en prismes droits à base rhombe, groupés de manière à présenter l'aspect de prismes à six faces cannelées. Ces cristaux sont inaltérables à l'air; ils communiquent à l'eau une saveur fraîche et piquante.

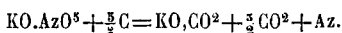
La solubilité de ce sel augmente rapidement avec la température :

100 gr. d'eau dissolvent	43 gr. de nitre à	0°
—	85	à 50°
—	246	à 100°
—	355	à 115°,9.

ACTION DE LA CHALEUR. — Le nitre, soumis à l'influence de la chaleur, fond à la température de 350°. Il se décompose au-dessous du rouge en oxygène et en azotate de potasse. Si on élève la température, il se décompose en azote, oxygène et protoxyde de potassium mêlé de peroxyde.

679. Action des corps combustibles. — Par suite de la facilité avec laquelle il cède son oxygène, l'azotate de potasse est un oxydant énergique. Sur des charbons ardents, il fuse en activant la combustion.

Un mélange intime et bien sec de 20 gr. de nitre et 5 gr. de charbon, projeté dans un creuset chauffé au rouge, déflagre avec une violence extrême; il serait dangereux de faire l'expérience sur de trop grandes masses de matière. La réaction qui s'est produite ici est la suivante :



La grande quantité de chaleur dégagée dans la combustion du carbone; et la force expansive qui résulte de l'élévation de température des gaz produits, expliquent la violence de la déflagration.

15 parties de nitre et 5 parties de soufre, mélangés et projetés bien

secs dans un creuset rouge, brûlent avec une lumière éblouissante, il se produit du sulfate de potasse, de l'acide sulfureux et de l'azote :



L'azotate agit dans ces réactions par son oxygène et par sa base.

Le nitre chauffé avec les métaux usuels, réduits en limaille, les transforme en oxydes. Il convertit au rouge les sulfures en sulfates, les phosphures en phosphates.

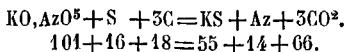
On a longtemps employé, sous le nom de *poudre de fusion* ou de *fondant de Baumé*, un mélange de 3 parties de nitre pour 1 de soufre et 1 de sciure de bois. Si l'on remplit de ce mélange une coquille de noix, et qu'après avoir placé au milieu un disque de clinquant on approche une allumette enflammée, la combustion se produit avec une rapidité telle, que le métal est sulfuré et fondu en un globule, avant que la coquille de noix ait pris feu.

680. Applications. — L'azotate de potasse est surtout employé pour la fabrication de la poudre et des mélanges employés dans les feux d'artifice. On lui substitue, pour la plupart des autres usages, tels que la fabrication de l'acide azotique, l'azotate de soude que l'on se procure plus économiquement.

POUDRE

681. Composition. — La poudre est un mélange de soufre, de charbon et d'azotate de potasse. Elle produit, en brûlant dans un espace limité, des gaz qui, portés à une température très-élevée par la chaleur de combustion, acquièrent une grande force expansive, et par suite exercent sur les parois une énorme pression qu'on utilise, soit pour lancer des projectiles, soit pour déterminer la rupture des rochers. Un mélange de soufre et d'azotate de potasse déflagre par une faible élévation de température, en produisant un assez grand volume de gaz. Le mélange de nitre et de charbon, en proportion convenable, s'enflamme moins facilement que le mélange précédent, mais, comme il donne plus de gaz et développe plus de chaleur, sa force de projection est plus considérable.

On obtient une poudre à la fois *très-combustible* et *douée d'une grande force explosive*, en ajoutant au nitre la proportion de soufre susceptible de se combiner au potassium, et la quantité de charbon capable d'être transformée en acide carbonique par l'oxygène de l'azotate, ainsi que l'exprime la formule suivante :



Le soufre joue ici un double rôle : il augmente l'inflammabilité, et empêche la potasse de retenir une partie du gaz acide carbonique. Le charbon donne la puissance de projection, grâce au volume de gaz qu'il

produit, et à la grande quantité de chaleur que développe sa combustion.

Un pareil mélange s'enflamme vers 300° et produit un volume de gaz qui, ramené à 0° et sous la pression de 0^m, 760, est environ 300 fois le volume de la poudre employée. Comme la température développée dépasse 1100°, le volume devient au moins quintuple, c'est-à-dire que les gaz tendent à occuper un volume égal à 1500 fois celui de la poudre.

Les poudres employées dans les différents pays pour les armes s'éloignent peu du mélange théorique que nous venons d'indiquer. Si nous comparons la composition de la poudre de guerre française à celle que donne la formule précédente, nous trouvons :

POUDRE DE GUERRE.		POUDRE THÉORIQUE.	
Salpêtre.	75,0	Salpêtre.	74,8
Soufre.	12,5	Soufre.	11,9
Charbon	12,5	Charbon.	13,5
	100,0		106,0

On a augmenté un peu la proportion théorique du soufre, afin de donner à la poudre une inflammabilité un peu plus grande ; sa force explosive n'est d'ailleurs pas diminuée par l'abaissement de la proportion de charbon, parce que le charbon employé contient toujours un peu d'hydrogène, qui en brûlant produit une quantité de chaleur supérieure à celle que donne le carbone. La présence de l'hydrogène explique comment le dosage de la poudre pourra varier dans certaines limites, suivant la composition du charbon employé¹.

La composition de la poudre de chasse est un peu différente de celle de la poudre de guerre ; elle a une force de projection plus forte, parce que son charbon contient beaucoup d'hydrogène.

Quant à la poudre de mine, elle est moins riche en salpêtre ; elle brûle moins vite et a une force explosive moindre ; elle serait très-mauvaise pour les armes, mais ses défauts ne sont pas un inconvénient bien grave pour l'usage qu'on en fait.

POUDRE DE CHASSE.		POUDRE DE MINE.	
Salpêtre.	76,9	Salpêtre.	62,0
Soufre.	9,6	Soufre.	20,0
Charbon.	15,5	Charbon.	18,0
	100,0		100,0

682. Fabrication de la poudre. — Le salpêtre destiné à la fabrication de la poudre doit avoir été raffiné, c'est-à-dire ne contenir guère que 2 millièmes de matières étrangères. Le soufre en canon est préféré à la fleur du soufre, parce que celle-ci retient d'ordinaire un peu d'acide

¹ La présence de l'hydrogène dans le charbon explique aussi pourquoi il se forme, dans la combustion de la poudre, d'autres gaz que l'azote et l'acide carbonique : on y trouve en effet de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfhydrique, des hydrogènes carbonés, de la vapeur d'eau et du sulfure de carbone.

sulfureux ou d'acide sulfurique. Enfin, le charbon doit être très-léger et préparé à basse température. Le bois de bourdaine est celui que l'on préfère pour les poudres de chasse et de guerre. Les bois de peuplier, de saule, d'aune et de tilleul, peuvent être employés pour les poudres de mine. On les brûle lentement dans des fosses profondes, ou bien encore on les soumet à une distillation à feu nu, dans des cylindres en fonte

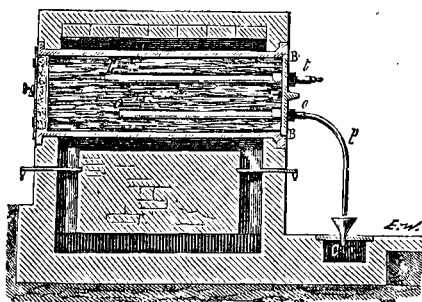


Fig. 286. — Carbonisation du bois.

(fig. 286). En chauffant ces cylindres par la vapeur d'eau, surchauffée à 300° environ, on a l'avantage d'avoir des charbons très-homogènes et de composition constante pendant toute la durée de la fabrication, ce qui donne à la poudre une force explosive toujours la même. Le charbon des fosses a une composition variable avec la

température à laquelle ses différentes parties ont été portées, et donne par suite des poudres dont la force explosive n'est pas comparable.

PROCÉDÉ DES PILONS. — Le charbon et le soufre pulvérisés ensemble sont mêlés au salpêtre, puis humectés d'une petite quantité d'eau, et soumis à l'action des pilons dans des mortiers en bois. Ces mortiers sont creusés au nombre de six dans une forte pièce de bois de chêne (fig. 287);

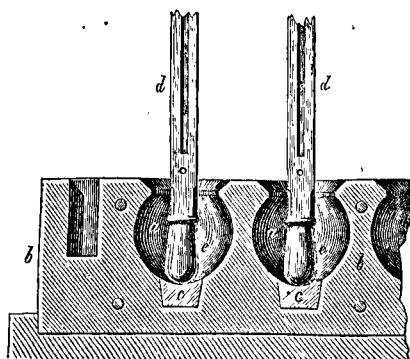


Fig. 287. — Trituration dans les mortiers.

leur fond est formé par un morceau de cœur de chêne, placé en bois debout, pour offrir plus de résistance. Le pilon se compose d'un manche de bois très-long, terminé à sa partie inférieure par une tête en fonte : il est animé d'un mouvement alternatif dans la verticale par une machine hydraulique ; chaque pilon bat environ 55 coups par minute. D'heure en heure, on enlève le mélange d'un mortier et on le place dans le suivant, en l'humectant d'un peu d'eau ; on renouvelle ainsi les surfaces, et on détermine l'homogénéité du mélange. Au bout de 14 heures, la poudre est retirée et mise sous forme d'une galette. On la laisse sécher, puis on la divise sur un crible appelé *guillaume*

(fig. 288) par l'action d'un disque de bois A qui, dans un mouvement de rotation imprimé à tout l'appareil, force la poudre à se diviser en grains assez petits pour passer à travers le crible. Les grains grossiers ainsi obtenus tombent sur un second tamis appelé *grenoir*, qui donne aux grains la grosseur convenable. Un troisième crible, appelé *égaloir*, retient les grains trop gros. Un dernier tamis ou blutoir laisse passer la poussière, que l'on réduit de nouveau en galeite par compression, pour la soumettre à un nouveau grenage.

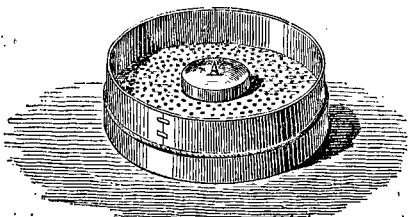


Fig. 288. — Guillaume pour diviser la poudre.

La poudre doit être séchée sur des toiles, au soleil, pendant l'été, ou par un courant d'air chaud pendant l'hiver. On l'emmagasine ensuite dans des barils, et on la conserve dans des endroits bien secs.

PROCÉDÉ DES MEULES. — Le procédé des pilons est souvent remplacé, surtout pour la poudre de chasse, par le procédé dit des meules, où le mélange humide est écrasé sous des meules verticales.

La poudre de chasse subit, après le grenage, une dernière opération, qui consiste à polir les grains, en les faisant frotter les uns contre les autres, dans des cylindres mobiles autour d'un axe horizontal. Cette opération, appelée *lissage*, comprime les parties superficielles des grains et rend, par suite, la poudre moins hygrométrique : cela est très-important, parce que la poudre de chasse, à charbon roux, absorbe très-facilement l'humidité. Il ne faut pas d'ailleurs que ce lissage soit poussé trop loin, car la poudre deviendrait difficilement inflammable.

683. Combustion de la poudre. — La poudre ainsi obtenue prend feu, soit quand on élève la température à 500°, soit par le passage d'une étincelle électrique, soit enfin par une compression brusque.

La poudre, réduite en poussière, brûle très-lentement, la flamme ne se propageant qu'avec difficulté et de proche en proche. Quand, au contraire, la poudre est en grains, la flamme pénètre facilement dans les interstices et met le feu très-rapidement à toute la masse.

Les grains doivent d'ailleurs être assez petits pour que la combustion qui se propage de la surface au centre soit complète dans le temps que le projectile met à sortir de l'arme : s'ils étaient trop gros, ils brûleraient en pure perte après la sortie du projectile, et seraient lancés avec lui en pluie de feu. Si la poudre brûlait trop vite, elle deviendrait brisante. La grosseur des grains varie selon la composition de la poudre et l'arme à laquelle elle est destinée.

La meilleure poudre, pour une arme donnée, est celle qui brûle complètement dans le temps que le projectile met à parcourir l'âme de la

pièce, de manière à lui imprimer, non instantanément, mais progressivement, toute la force de projection dont elle est susceptible.

684. Feux employés en pyrotechnie. — Nous rapprochons de la poudre les divers feux employés dans la pyrotechnie. On les obtient en mélangeant à divers azotates, ou à la poudre de guerre, des matières combustibles, telle que des métaux en limailles, ou des résines, de la gomme-laque, du camphre, du lycopode, etc.

Nous donnons la composition de quelques mélanges très-employés :

FEU ROUGE.		FEU VERT.		FEU JAUNE.	
Azotate de strontiane.	540	Azotate de baryte. . .	340	Azotate de soude. . .	500
Chlorate de potasse. .	200	Chlorate de potasse. .	200	Soufre.	100
Soufre.	100	Soufre.	100	Sulfure d'antimoine. .	20
Sulfure d'antimoine. .	40	Sulfure d'antimoine. .	20	Charbon fin	6
Charbon fin	4	Charbon fin	4		

Ces divers feux répandent en brûlant une épaisse fumée qui ne permet de les employer qu'en plein air. On peut avoir des feux non fumants, pouvant, par suite, brûler dans de grandes galeries fermées, en mêlant de la gomme-laque avec un azotate.

FEU ROUGE NON FUMANT.		FEU VERT NON FUMANT.	
Azotate de strontiane. . . .	85	Azotate de baryte.	85
Gomme-laque.	17	Gomme-laque	17

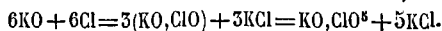
Pour que ces feux brûlent facilement, il faut que les matériaux aient été séparément *bien desséchés* au moment où on veut les employer; il faut, de plus, les réduire en poussière très-fine, et enfin, après les avoir intimement mélangés, les conserver à l'abri de l'humidité.

CHLORATE DE POTASSE (KO, ClO⁵)

685. Historique. — Le chlorate de potasse, découvert en 1786 par Berthollet, et étudié par Gay-Lussac en 1814, a une grande importance pour les laboratoires et l'industrie, par suite de la facilité avec laquelle il cède son oxygène.

686. Préparation des laboratoires. — On le prépare dans les laboratoires en faisant passer dans une dissolution concentrée de potasse caustique un courant de chlore. Le tube qui amène le gaz doit être très-large, afin de n'être pas obstrué par les dépôts de chlorate de potasse.

Il se produit d'abord de l'hypochlorite de potasse et du chlorure de potassium, mais, la température s'élevant rapidement par suite de la chaleur dégagée dans la combinaison, l'hypochlorite, qui n'est stable qu'à la température ordinaire, se dédouble lui-même en chlorure et chlorate, de sorte qu'on a en définitive les réactions suivantes :



Le chlorate de potasse, étant très-peu soluble à froid, se dépose, pendant le refroidissement de la liqueur, en lamelles souillées d'un peu de

chlorure. On le purifie en le lavant d'abord à l'eau froide, puis le redissolvant dans une petite quantité d'eau bouillante, d'où le sel se dépose pur pendant le refroidissement.

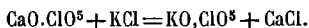
Ce procédé est très-coûteux, parce qu'il exige une grande quantité de potasse caustique : aussi produit-on dans l'industrie le chlorate de potasse d'une manière toute différente, qui permet d'employer, au lieu de la potasse, le chlorure de potassium, qui a peu de valeur.

687. Préparation industrielle.—Elle est fondée sur deux réactions :

1° L'hypochlorite de chaux n'étant stable qu'à la température ordinaire se dédouble, à la température d'ébullition, en chlorure de calcium et en chlorate de chaux :



2° Une dissolution concentrée et bouillante contenant du chlorate de chaux et du chlorure de potassium, mêlés à équivalents égaux, donne, pendant le refroidissement de la liqueur, des cristaux de chlorate de potasse, par suite de la faible solubilité de ce sel à froid :

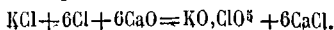


Le chlorure de calcium très-soluble reste dans la liqueur. Les cristaux, lavés à l'eau froide et redissous dans l'eau bouillante, fournissent du sel pur.

L'opération se fait en introduisant dans un grand cylindre en plomb A (*fig.* 289), d'une capacité de 2 mètres cubes, 1500 litres d'eau avec 300 kilogr. de chaux éteinte et 150 kilogr. de chlorure de potassium. Un serpentín, amenant de la vapeur d'eau, porte la température à 60°. On fait arriver par un tube de plomb un courant de chlore, produit dans des bonbonnes en terre chauffées par un bain-marie.

Ces bonbonnes contiennent de l'acide chlorhydrique ; le bioxyde de manganèse est renfermé dans des poches cylindriques en grès, percées de trous. Grâce à cette disposition, le chlorure de manganèse formé descend au fond du vase ; l'acide chlorhydrique plus léger remonte et attaque le bioxyde. Le chlore, qui se dégage, abandonne la vapeur d'eau entraînée dans un vase C, refroidi par un courant d'eau.

La température du cylindre A s'élève à 100° par suite de la chaleur dégagée dans la réaction. Quand le mélange n'absorbe plus de chlore, même alors qu'on renouvelle les surfaces en remuant le liquide, à l'aide d'un agitateur E en fonte doublée en plomb, on arrête l'opération. On fait écouler le liquide dans un bassin en plomb, où la chaux non attaquée et les impuretés se déposent ; on décante la liqueur claire à l'aide d'un siphon, et on la concentre rapidement dans une chaudière à double fond, chauffée par de la vapeur d'eau. Quand la concentration est suffisante, on laisse refroidir, et le chlorate de potasse se dépose. La réaction peut se représenter par la formule :



Les cristaux lavés à froid sont purifiés par une nouvelle cristallisation.

688. Propriétés. — Le chlorate de potasse cristallise en petites lamelles rhomboïdales. Il est inaltérable à l'air. 100 gr. d'eau dissolvent

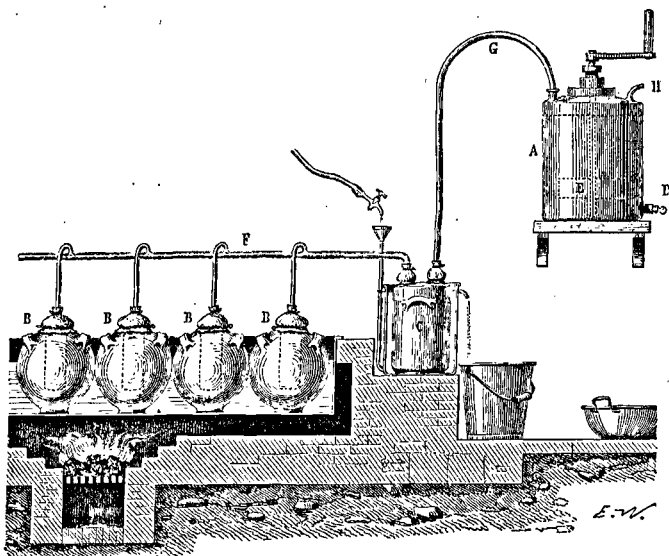


Fig. 289. — Préparation industrielle du chlorate de potasse.

3^{er},33 de ce sel à 0°, et 60^{er}, 24 à 104°,8, température d'ébullition de la liqueur saturée.

Ce sel fond à une température d'environ 400°. Si on continue à chauffer, il se décompose d'abord en chlorure de potassium et perchlorate de potasse, avec dégagement d'oxygène. Une chaleur plus intense décompose le perchlorate en chlorure et oxygène (45, 3°). La décomposition est facilitée par l'addition du bioxyde de manganèse.

ACTION SUR LES CORPS COMBUSTIBLES. — L'extrême facilité avec laquelle le chlorate de potasse abandonne son oxygène fait prévoir que ce sera un oxydant d'une énergie encore plus grande que le nitre. Si l'on frappe avec un marteau un mélange d'une petite quantité de soufre et de chlorate de potasse, placé dans un papier sur une enclume, il se produit une forte explosion, qui serait très-dangereuse, si on opérait sur plus d'un gramme de matière. — Un mélange de chlorate de potasse et de charbon détone de même. Ce sel, projeté sur des charbons ardents, fuse en activant la combustion.

Un mélange de chlorate de potasse, de soufre et de charbon, forme une poudre brisante, par suite de l'extrême rapidité avec laquelle les gaz se produisent, et de la chaleur énorme développée.

L'acide sulfurique concentré, versé, à la température ordinaire, sur du chlorate de potasse, le décompose, en donnant naissance à une vapeur jaune verdâtre d'acide hypochlorique qui détone par la chaleur.

Les propriétés oxydantes du chlorate de potasse permettent de déterminer la combustion du phosphore sous l'eau. On met dans un verre à pied de l'eau, du phosphore et une quantité de chlorate de potasse supérieure à celle qui peut se dissoudre. Si alors on fait descendre sur le mélange par un entonnoir effilé (fig. 290) de l'acide sulfurique concentré, on



voit, au moment où l'acide arrive sur le mélange, une vive réaction se produire, et des jets de lumière sillonner le liquide.

Fig. 290. — Combustion du phosphore sous l'eau par le chlorate de potasse et l'acide sulfurique.

689. Applications. — Indépendamment de son emploi pour la préparation de l'oxygène dans les laboratoires, le chlorate de potasse est employé pour la préparation des amorces (mélange de chlorate de potasse et de sulfure d'antimoine) et d'un certain nombre de poudres utilisées dans les feux d'artifice. Il sert dans la fabrication des allumettes sans soufre (217), des allumettes à phosphore amorphe, et enfin des *allumettes sans phosphore*. La pâte de ces dernières allumettes peut être formée, d'après M. Hochstetter, de :

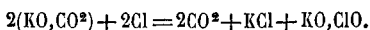
Chlorate de potasse.	28	Verre pilé.	12
Chromate de potasse.	8	Gomme.	8
Bioxyde de plomb.	18	Eau.	56
Sulfure d'antimoine.	7		

HYPOCHLORITE DE POTASSE

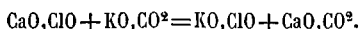
690. Eau de javelle. — L'eau de javelle est un mélange, à équivalents égaux, d'hypochlorite de potasse et de chlorure de potassium. Elle est ordinairement colorée en rose par une petite quantité de sel de manganèse : on peut l'obtenir par deux procédés distincts.

1° ANCIEN PROCÉDÉ. — On dissout dans 150 litres d'eau 7 kilogrammes de potasse perlasse (carbonate impur de potasse), et on fait arriver dans la liqueur ainsi préparée un courant de chlore, que l'on continue jus-

qu'à ce qu'elle marque à peu près 8° Baumé. Elle contient alors encore un peu d'alcali qui favorise sa conservation :



2° PROCÉDÉ ACTUEL. — On dissout, d'une part, 10 kilogr. de chlorure de chaux dans 120 litres d'eau et on filtre. On dissout, d'autre part, 12 kilogr. de carbonate de potasse dans 40 litres d'eau chaude, et on verse cette liqueur encore tiède dans la dissolution de chlorure de chaux ; il se produit immédiatement une double décomposition, par suite de l'insolubilité du carbonate de chaux qui peut se former :



L'eau de javelle a été longtemps employée comme décolorant, comme désinfectant, et pour préserver de la putréfaction ; elle est souvent remplacée par l'eau de Labarraque (722), dont le prix est moins élevé.

SILICATE DE POTASSE

691. Propriétés. Silicatation. — En fondant ensemble 10 gr. de potasse perlasse et 15 gr. de grès pulvérulent, on obtient un verre soluble dans l'eau bouillante, et appelé longtemps *verre soluble de Fuchs*.

Lorsqu'on étend cette dissolution bouillante sur les bois ou les tissus, elle laisse en se desséchant un enduit vitreux très-peu altérable à l'air humide. M. Kullmann a proposé d'imprégner d'une dissolution de silicate de potasse les statues et tous les ornements taillés dans des pierres tendres. Une décomposition lente entre le carbonate de chaux et le silicate de potasse détermine la formation d'une couche très-dure et très-résistante de silicate de chaux.

Il suffit, pour cette opération, de laver d'abord la pierre à l'eau, puis de l'arroser de la dissolution de silicate de potasse. Ce mode de conservation a été appliqué, dans ces dernières années, aux statues qui décorent le Louvre et aux principaux ornements de Notre-Dame de Paris. M. Kuhlmann propose également l'emploi d'un mélange de colle et de silicate de potasse, comme véhicule d'un grand nombre de couleurs, pour la peinture sur pierre, sur bois, sur métaux et sur porcelaine. On obtient ainsi économiquement des peintures d'une grande solidité.

692. Caractères des sels de potasse. — Les sels de potasse ne précipitent ni par l'acide sulfhydrique, ni par le sulphydrate d'ammoniaque, ni par les carbonates alcalins. Les sels de potasse, en dissolution concentrée, donnent avec les acides perchlorique, tartrique, picrique ou le sulfate d'alumine, des précipités cristallins de perchlorate, de bitartrate, de picrate de potasse ou d'alun. Ils donnent, avec le bichlorure de platine, un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

SODIUM (Na = 23)

693. État naturel. — Le sodium existe dans la nature à l'état de chlorure (mines de sel gemme et eaux de la mer), à l'état d'azotate (au Chili). Les végétaux marins prennent de la soude que l'on retrouve dans leur tige ou dans leur racine, combinée à l'acide oxalique ou à un autre acide organique. L'incinération des plantes marines a été pendant longtemps le seul procédé employé pour obtenir la soude du commerce.

694. Préparation du sodium. — Le sodium a été obtenu pour la première fois par H. Davy, en 1807, à l'aide de la pile, comme le potassium. Le procédé de Gay-Lussac et Thénard, pour la préparation du potassium, a été appliqué également à la préparation du sodium; mais il donnait des résultats plus variables : aussi le sodium était-il encore plus coûteux que le potassium.

Le procédé de Brunner, dans lequel on chauffait un mélange intime de carbonate de soude et de charbon, ne donnait pas de bons résultats, même avec le récipient de MM. Donny et Mareska.

695. Méthode de M. H. Sainte-Claire Deville. — M. H. Sainte-Claire Deville a fait connaître en 1854 les conditions exactes dans lesquelles la réaction peut fournir un procédé vraiment industriel, et donner à très-peu près le rendement théorique. Depuis cette époque, le sodium, qui jusque-là avait été obtenu plus difficilement que le potassium, est préparé en grand. Il est employé presque exclusivement, parce que son équivalent est moindre que celui du potassium et qu'il est plus commode à manier.

M. H. Sainte-Claire Deville emploie un mélange de 100 parties de carbonate de soude sec, 45 parties de houille, 15 parties de craie.

La craie est ici indispensable; sans elle, le carbonate de soude fondrait, le charbon s'en séparerait et viendrait flotter à la surface; la craie, en empêchant cette fusion, maintient parfaitement intime le mélange du carbonate alcalin avec le charbon qui doit réagir sur lui.

Ce rôle de la craie explique le peu de succès que l'on avait précédemment dans la préparation du sodium. Si l'on réussissait mieux dans celle du potassium, c'est que le mélange de carbonate de potasse et de charbon, obtenu par la calcination du *tartré brut*, contenait en outre du carbonate de chaux provenant du *tartrate de chaux* qui existe toujours mêlé au bitartrate de potasse dans les tartres bruts.

Le mélange est chauffé dans des cylindres de tôle A (*fig. 291*) analogues à de gros tuyaux de poêle, placés horizontalement dans un long fourneau à réverbère. Quand le sodium commence à se dégager, on adapte au tube à dégagement *t*, qui doit être très-court, le récipient disposé de champ. A l'extrémité de ce récipient, les gaz s'échappent et brûlent à la partie supérieure, tandis que le sodium condensé coule par la partie inférieure dans une marmite en fonte contenant de l'huile de schiste.

Le sodium ainsi obtenu est purifié par une simple fusion sous une mince

couche d'huile de schiste ; on le coule ensuite dans une lingotière, comme on ferait pour le plomb, et on le conserve dans l'air sec.

696. Propriétés. — Le sodium est solide, mou et malléable comme la cire à la température ordinaire ; il est dur et cassant au-dessous de 0°. Sa densité est 0,970. Il fond à 95°,6 (Bunsen) et distille au rouge. Il a l'éclat et la couleur de l'argent, mais cet éclat s'altère rapidement à l'air

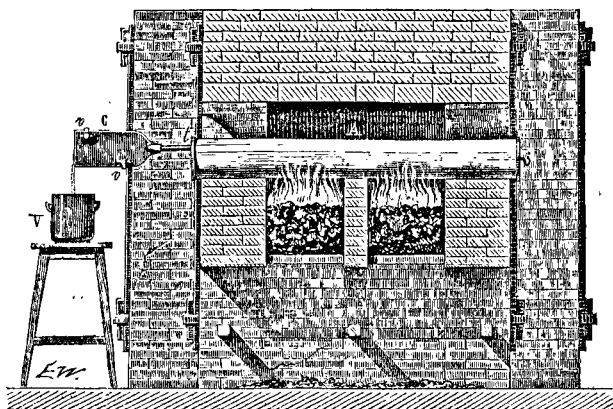


Fig. 291. — Préparation du sodium (M. H. Sainte-Claire Deville).

humide ; il se forme à sa surface une couche blanche d'hydrate de soude¹. A une température élevée, il brûle en donnant un mélange de protoxyde et de peroxyde de sodium.

Le sodium absorbe l'hydrogène au-dessus de 300° et forme avec lui un alliage Na^2H plus fusible que le sodium et doué de plus d'éclat (L. Troost et P. Hautefeuille). Cet alliage est mou, à la température ordinaire ; il devient cassant et facile à pulvériser un peu avant sa fusion. Il peut être fondu dans le vide, ou dans l'hydrogène, sans se décomposer, il n'abandonne de l'hydrogène dans le vide qu'au-dessus de 300°. — A 421° sa tension de dissociation devient égale à la pression atmosphérique.

Le sodium forme avec le mercure un amalgame Hg^{12}Na en dégageant 21,600 calories, ce qui réduit la chaleur d'oxydation du sodium dans son amalgame à 56,000 calories². Le sodium forme avec le mercure un amalgame Hg^2Na en dégageant 10,500 cal. Cet amalgame dégage 32,800 cal. en décomposant l'eau et 46,500 cal. en décomposant l'acide chlorhydrique étendu (M. Berthelot).

¹ $\text{Na} + \text{O} + \text{HO} = \text{NaO,HO}$ solide dégage 67,800 calories.

$\text{Na} + \text{O} + \text{HO} = \text{NaO,HO}$ dissous dégage 77,600 »

² La chaleur d'oxydation du sodium amalgamé est supérieure à celle du potassium amalgamé Hg^{24}K , de sorte que l'ordre d'oxydabilité des amalgames est inverse de celui des métaux (M. Berthelot). Ce fait explique comment le sodium amalgamé déplace le potassium de la potasse.

Le sodium décompose l'eau à froid en dégageant 45,100 cal.; l'expérience se fait, comme avec le potassium, sous une éprouvette (*fig. 273*), sur le mercure, ou à l'air libre (*fig. 274*). Dans ce dernier cas, l'hydrogène ne s'enflamme pas comme avec le potassium; la température développée par la réaction étant moindre, la soude se dissout au fur et à mesure, de sorte que, lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, il ne reste pas de globule de soude incandescent et il n'y a pas d'explosion. On peut déterminer l'inflammation de l'hydrogène dans cette expérience en employant de l'eau gommée, dont la viscosité empêche le déplacement du globule et concentre par suite en un même point toute la chaleur dégagée. La flamme a une teinte jaune, due à la combustion du sodium vaporisé.

Le sodium dégage beaucoup de chaleur, en se combinant à l'oxygène, au chlore, au brome et à l'iode¹.

697. Applications. — Le sodium est constamment employé comme réducteur. On s'en sert dans la préparation du bore, du silicium, etc. La plus grande partie du sodium est appliquée à la préparation industrielle du magnésium et de l'aluminium. Le sodium est d'un maniement plus facile que le potassium, et ses réactions sont moins violentes; ces avantages, joints à ce que son équivalent est plus faible, et que partant il en faut de moindres quantités pour produire le même effet, expliquent suffisamment la préférence que l'on accorde à ce métal.

SOUDE (NaO, HO = 40)

OXYDES ANHYDRES. — Le sodium forme avec l'oxygène deux oxydes : un protoxyde NaO et un peroxyde NaO⁵ (Gay-Lussac et Thénard), ou NaO³ (Vernon-Harcourt). Ces corps n'ont pas d'usage à l'état anhydre.

698. Hydraté de soude. — L'hydrate de protoxyde de sodium est communément appelée hydrate de soude, ou soude caustique, pour la distinguer de la soude du commerce, qui n'est autre chose que du carbonate de soude impur.

On la prépare exactement comme la potasse caustique, c'est-à-dire par l'action de la chaux sur le carbonate de soude, et on la désigne sous le nom de *soude à la chaux*; on la purifie en la dissolvant dans l'alcool et évaporant la solution; on a alors la soude à l'alcool.

699. Propriétés. — La soude caustique est un solide blanc à cassure fibreuse, dont la densité est 2,0; elle est fusible au rouge sombre, volatile au rouge. Elle se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur; à l'air humide, elle absorbe la vapeur d'eau et devient liquide; elle redevient ensuite solide en absorbant peu à peu l'acide carbonique de l'air.

¹ Na + Cl, gaz = NaCl, solide 97,500° Na + Cl, gaz = NaCl, dissous 96,200°
 Na + Br, gaz = NaBr, » 90,700° Na + Br, gaz = NaBr, » 90,400°
 Na + I₂, gaz = NaI₂, » 74,200° Na + I₂, gaz = NaI₂, » 73,500°

La soude est décomposée au rouge blanc comme la potasse. En dissolution étendue, elle est très-caustique, ramollit la peau et la dissout.

SULFURES DE SODIUM

700. Protosulfure. — Quand on a fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution concentrée de soude, il se forme de l'eau et du protosulfure de sodium qui, grâce à sa faible solubilité, se sépare en cristaux contenant 9 équivalents d'eau ($\text{NaS} + 9\text{H}_2\text{O}$). Il reste dans la liqueur du sulfhydrate de sulfure de sodium, plus soluble que le protosulfure. On le prépare encore en calcinant du sulfate de soude avec du charbon.

Ce corps jouit des mêmes propriétés que le composé correspondant du potassium. Il est cependant moins altérable à l'air.

On l'utilise pour faire des eaux sulfureuses artificielles.

Le protosulfure, chauffé avec du soufre, donne des polysulfures.

CHLORURE DE SODIUM (NaCl)

Équiv. en poids = 58,5.

701. État naturel. — Le chlorure de sodium ou *sel marin* est un des corps les plus abondants dans la nature; on le trouve soit en couches épaisses dans le sein de la terre, soit en dissolution dans les eaux de la mer ou des sources salées.

Quand le sel est en masses considérables, il forme ce qu'on appelle des mines de *sel gemme*. Les plus remarquables de ces mines, en Europe, sont celles de Cardona en Espagne, et celles de Wieliczka et de Bochnia en Pologne; il en existe d'autres, moins importantes, dans l'Allemagne méridionale et à l'ouest de la France, Vic, Dieuze, etc.

Il existe des sources salées dans presque tous les pays: on en trouve en France, dans la Moselle, la Meurthe, le Doubs, les Basses-Pyrénées, etc.; leurs eaux ont traversé des terrains salifères: aussi contiennent-elles les sels qui, comme le sulfate de chaux, le sulfate d'ammoniaque et le sulfate de magnésie, sont le plus souvent associés au sel marin; on trouve en Hongrie, en Sibérie et en Afrique, des lacs salés dont les eaux renferment quelquefois plus de 15 pour 100 de leur poids de sel marin.

702. Extraction. — On se procure le chlorure de sodium, soit en exploitant les mines de sel gemme, soit en déterminant l'évaporation des eaux de la mer ou des sources salées.

703. Mines de sel gemme. — Quand le sel forme des masses compactes et pures, on l'exploite comme les carrières de pierre, à ciel ouvert, ou à l'aide de galeries souterraines.

Les mines de Cardona, qui alimentent presque toute l'Espagne, sont exploitées à ciel ouvert, parce que la couche de sel est à quelques mètres seulement au-dessous du sol.

Dans les mines de Wieliczka, la première couche de sel pur est à 300 mètres au-dessous de la surface du sol : aussi y a-t-on creusé d'immenses galeries qui, s'entre-croisant en tous sens, constituent de véritables villes souterraines avec leurs rues et leurs carrefours.

Les blocs de sel extraits de ces mines sont souvent colorés en rouge, soit par un peu d'oxyde de fer, soit par des animalcules microscopiques. On pulvérise le sel sous des meules pour le livrer à la consommation.

Quand le sel est mêlé de matières étrangères, comme dans les mines de la Souabe, de la Bavière et du Wurtemberg, il faut le dissoudre dans l'eau et évaporer sa dissolution. On opère alors de la manière suivante :

Dans l'axe d'un trou de sonde qui descend jusqu'au milieu de la mine on place un long tube percé d'ouvertures à sa partie inférieure. Dans la partie annulaire, qui reste entre ce tube et les parois du trou de sonde, on fait arriver l'eau de sources voisines ; cette eau dissout le sel, et le liquide, presque saturé, descendant au fond, par suite de sa plus grande densité, pénètre dans le tube central et s'y élève à une hauteur un peu moindre que le niveau extérieur. Des pompes aspirantes amènent dans des bassins cette dissolution, qui contient environ 27 pour 100 de sel. On l'évapore dans des chaudières, et on obtient ainsi des cristaux.

704. Sources salées. — L'eau des sources salées contenant en général trop peu de sel pour qu'on puisse immédiatement l'évaporer avec avantage au moyen de la chaleur, on a dû chercher le moyen de la soumettre préalablement à une évaporation spontanée. Comme il serait difficile de trouver dans les pays de montagnes de vastes étendues de terrains plats et imperméables pour y exposer l'eau salée à l'évaporation, on a imaginé de la faire couler sur des fagots d'épines disposés en forme de murailles très-hautes, placées sous des hangars (*fig. 292*) ouverts de tous côtés et connus sous le nom de *bâtiments de graduation*¹. On a ainsi obtenu économiquement, dans le sens vertical, la surface dont on ne pouvait disposer dans le sens horizontal.

Ces murailles, qui ont de 300 à 400 mètres de longueur sur une largeur de 5 à 6 mètres, et une hauteur de 12 à 15 mètres, sont exposées perpendiculairement au vent dominant de la contrée. Elles portent à leur sommet un canal horizontal d'où l'eau s'écoule par un grand nombre de rigoles. Cette eau se divise et s'éparpille en traversant les fagots ; elle mouille les épines, et présente une très grande surface à l'évaporation. Elle arrive ainsi plus concentrée dans le bassin inférieur ; mais une seule chute ne suffit pas pour lui donner la densité voulue : on l'élève de nouveau, à l'aide de pompes, dans les canaux supérieurs, pour la faire retomber sur d'autres fagots, jusqu'à ce que, après huit ou dix chutes successives, elle soit assez concentrée pour marquer environ 18° Baumé. Les premiers fagots se couvrent du sesquioxyde de fer et du carbonate de

¹ Les sources salées ne sont plus exploitées que dans un petit nombre de localités.

chaux qu'abandonne l'eau par suite de l'évaporation de l'acide carbonique ; les fagots suivants se recouvrent de sulfate de chaux.

On ne peut pousser la concentration de l'eau au delà de 18° ou 20°, parce que la perte en eau concentrée, due à ce que le vent entraîne tou-

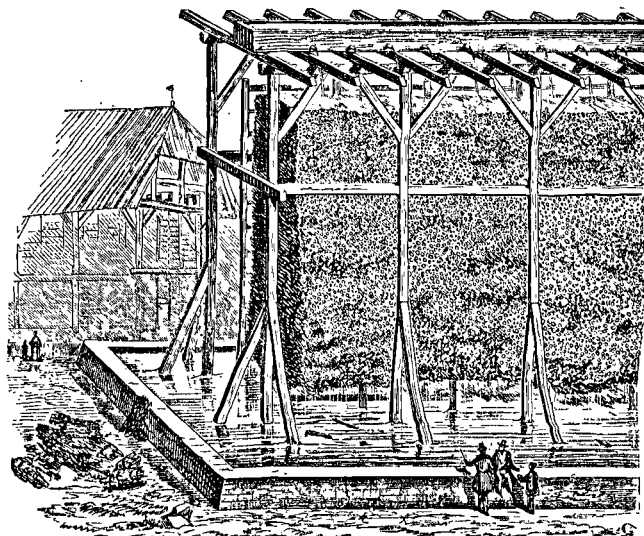


Fig. 292. — Bâtiments de graduation.

jours une certaine quantité de fines gouttelettes éparpillées par les épinés, serait supérieure à l'économie réalisée sur le combustible.

A Moustiers, en Savoie, on a remplacé les fagots par des cordes verticales le long desquelles on fait couler l'eau ; on a ainsi de grandes surfaces d'évaporation, tout en évitant l'éparpillement en petites gouttelettes que le vent entraîne. — Les eaux, au sortir des bâtiments de graduation, contiennent, outre le chlorure de sodium, du sulfate de chaux, du sulfate de soude et du chlorure de magnésium. On les concentre dans de vastes chaudières-plates en tôle.

SCHLOTAGE. — Dès que l'eau salée est portée à l'ébullition, elle donne un précipité de sulfate double de chaux et de soude anhydre dit *schlot*, que l'on enlève, au fur et à mesure, à l'aide de râtaux, pour éviter la formation de dépôts adhérents au fond de la chaudière ¹. Ce *schlot*, traité ensuite par de l'eau chaude, se dédouble en sulfate de chaux insoluble et en sulfate de soude qui cristallise et qu'on livre au commerce.

¹ Cette combinaison de sulfate de chaux et de sulfate de soude anhydre ne se produit qu'au-dessus de 40°. A cette température, le sulfate de soude peut cristalliser anhydre par suite de sa faible solubilité. Par l'évaporation spontanée, à froid, le sulfate de chaux se dépose seul, le sulfate de soude hydraté étant très-soluble.

SALINAGE. — Quand le schlot est complètement déposé, on introduit l'eau salée dans de nouvelles chaudières, où on continue à chauffer doucement; le sel se dépose peu à peu; on l'enlève à l'aide de larges écuimoires, on le fait égoutter dans des trémies, puis on le porte au séchoir. On arrête la concentration quand le sel commence à contenir du chlorure de magnésium. — Si l'on veut aller plus loin, il faut traiter les eaux mères par de la chaux, qui précipite la magnésie et forme du chlorure de calcium. La nouvelle liqueur ainsi obtenue donne, quand on la chauffe, un sulfate double de chaux et de soude, par suite de l'action du sulfate de soude en excès sur le chlorure de calcium; après que ce schlot s'est déposé, il se précipite de nouveau du sel marin très pur.

705. Marais salants. — La plus grande partie du sel livré au commerce en France provient de l'évaporation spontanée des eaux de la mer. Les eaux de la Méditerranée, qui donnent naissance aux exploitations les plus importantes, ont la composition suivante :

Chlorure de sodium.	2,72
— de potassium.	0,01
— de magnésium.	0,61
Sulfate de magnésie.	0,76
— de chaux.	0,02
Carbonate de chaux et de magnésie	0,02
— de potasse.	0,02
Iodure, bromure et sels ammoniacaux. . .	traces
Eau.	95,84
	100,00

L'évaporation de ces eaux se fait sur la surface horizontale d'un sol argileux, aussi peu perméable que possible. Ce terrain, situé en général un peu au-dessous du niveau moyen de la mer, afin qu'on puisse facilement l'alimenter soit par une pente convenable, soit en profitant des marées, constitue ce qu'on appelle une *saline*.

Il existe, en France, des salines sur les côtes de l'Océan et sur celles de la Méditerranée. Les principales salines des bords de l'Océan sont celles du Croisic, près de Nantes. Celles de la Méditerranée s'étendent depuis Hyères jusqu'à Port-Vendres.

Dans les salines du Midi, que nous prendrons pour type parce qu'elles ont été successivement perfectionnées, l'eau de mer est d'abord introduite dans un large bassin peu profond (*fig. 295*), où elle abandonne les matières tenues en suspension: de là elle s'écoule dans une suite de bassins rectangulaires C, C, C, où, en se concentrant peu à peu, elle abandonne du carbonate de chaux mêlé de sesquioxyde de fer et de traces de strontiane. L'eau de mer, qui marquait seulement 3°,5 Baumé, marque environ 15° quand elle sort de ces premiers bassins pour se rendre dans les réservoirs ou puits P. Des machines hydrauliques élèvent cette eau et la déversent dans de nouveaux bassins d'évaporation D, plus nombreux que les premiers, où, en se concentrant de 15° à 18°, elle abandonne du

sulfate de chaux très-peu soluble, et contenant du sulfate d'ammoniaque.

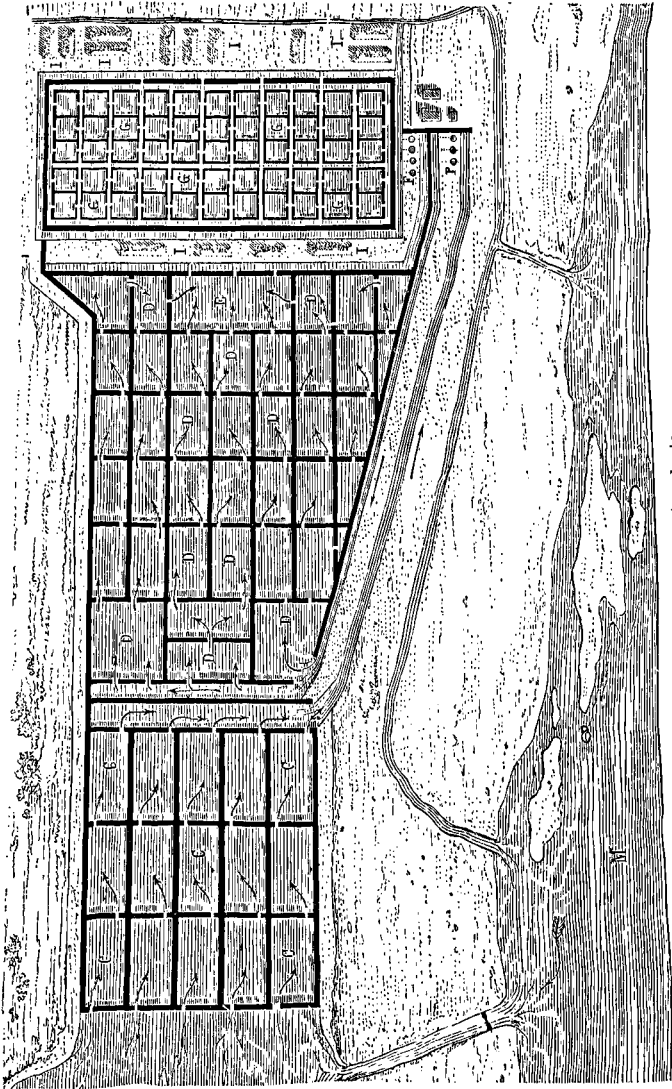


Fig. 295. — Marais salants.

Le sulfate de magnésie reste dans le liquide; l'évaporation continue; l'eau arrive à marquer 24° Baumé et est prête à donner du sel au n° IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

ment où elle passe dans le réservoir E pour se rendre dans les puits F, nommés *puits de l'eau en sel*.

Puisée à l'aide de pompes, cette eau se répand en couches de 5 à 6 centimètres d'épaisseur dans de très petits bassins G à surface très lisse et bien battue, désignées sous le nom de *tables salantes*. C'est là que le sel se dépose peu à peu en masses compactes. Quand il a acquis une épaisseur de 4 à 5 centimètres, on fait écouler l'eau pour mettre les tables à sec, et on procède au *levage* à l'aide de pelles plates. Le sel, ainsi *levé*, est réuni en tas ayant la forme de longs prismes triangulaires I coupés obliquement à leurs extrémités. Le sel s'égoutte ainsi; le chlorure de magnésium, déliquescent, est peu à peu entraîné; le sel est alors assez pur pour être livré au commerce. Il possède, en moyenne, la composition suivante ;

Chlorure de sodium.	95,11
— de magnésium.	0,25
Sulfate de magnésie.	1,30
— de chaux	0,91
Matières terreuses.	0,10
Eau.	2,55
	<hr/>
	100,00

Dans les salines où la production du sel est le principal but, on continue l'évaporation des eaux tant qu'elles déposent du sel pur, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'elles marquent 32° B. Si on prolonge davantage, le chlorure de sodium qui se dépose pendant le jour est mêlé de sulfate de magnésie, qui se précipite pendant la nuit par suite du refroidissement.

Dans les nouvelles salines, l'extraction du chlorure de sodium n'est plus le but unique; on se propose aussi d'exploiter les eaux mères; on trouve alors avantage à faire écouler l'eau des tables salantes, quand elle marque 28° Baumé. [Voir (652) *Extraction du chlorure de potassium des eaux mères des marais salants.*]

706. Propriétés. — Le chlorure de sodium est solide, incolore et transparent, d'une saveur salée caractéristique. Sa solubilité dans l'eau varie peu avec la température : ainsi un litre d'eau dissout 360^{gr} de sel à la température de 18°, et 404^{gr} à 109°.

Une dissolution saturée de sel marin donne par évaporation, à la température ordinaire, des cristaux cubiques qui s'accroissent fréquemment de manière à former de petites pyramides quadrangulaires creuses ou *trémies* (fig. 294), dont les parois sont formées par une série de gradins.

Les cristaux de sel marin sont anhydres, mais ils retiennent d'ordinaire un peu d'eau mère emprisonnée entre leurs lamelles : aussi décrépitent-ils quand on les chauffe : l'eau, se réduisant en vapeur, brise et projette au loin par sa force élastique les cristaux qui l'emprisonnent.



Fig. 294. — Trémie de sel marin.

Une dissolution saturée de chlorure de sodium refroidie à -10° laisse déposer des cristaux prismatiques de chlorure hydraté ($\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$). Ces cristaux, abandonnés à la température ordinaire, se résolvent en un liquide qui donne des cubes anhydres.

L'alcool étendu dissout de petites quantités de sel marin, qui communique à sa flamme une coloration jaune. L'alcool absolu ne le dissout pas.

Le sel marin fond au rouge et se vaporise au rouge blanc.

707. Applications. — Les applications du sel marin sont beaucoup trop nombreuses pour qu'il soit possible de les énumérer en quelques lignes. Nous rappellerons seulement son emploi dans les laboratoires et dans l'industrie, pour la préparation de l'acide chlorhydrique et du sulfate de soude. On l'utilise aussi pour vernir les grès et les poteries : pour cela, on projette du sel marin humide dans les fours où se fait la cuisson. Le sel vaporisé se décompose, sous l'influence de la vapeur d'eau, au contact de la silice et du silicate d'alumine des poteries ; il se forme de l'acide chlorhydrique et un silicate double d'alumine et de soude, vernis vitreux qui fait disparaître toute rugosité et rend les vases imperméables. Le chlorure de sodium entre, soit naturellement, soit artificiellement, dans tous les aliments dont se nourrissent l'homme et les animaux. Les peuplades sauvages, éloignées de la mer, entreprennent de longs et pénibles voyages pour se procurer le sel ; et, bien que l'addition du sel au fourrage ne soit pas une condition nécessaire de l'existence des animaux, elle n'en est pas moins une condition essentielle de leur bien-être.

Grâce à l'avidité des bêtes à cornes pour ce corps, on peut, dans l'Amérique du Sud, laisser paître en pleine liberté d'immenses troupeaux, qui reviennent toujours, à jour fixe, pour la distribution du sel.

CARBONATE DE SOUDE (Na_2CO_3)

708. Carbonate impur (Soudes du commerce). — Les soudes du commerce sont désignées, suivant leur mode de préparation, sous les noms de *soudes naturelles* ou de *soudes artificielles*.

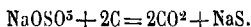
709. Soudes naturelles. — Les plantes qui comme les *barilles*, les *salsola*, les *salicors*, etc., croissent au bord de la mer dans les régions chaudes, contiennent une assez grande quantité de soude combinée avec des acides organiques, et en particulier avec l'acide oxalique. Ces sels se transforment par l'incinération en carbonate de soude. Les végétaux sont séchés sur le sol ; on allume ensuite, dans une fosse d'un mètre environ de profondeur, un feu que l'on alimente avec des plantes sèches, jusqu'à ce que la fosse soit presque remplie. Les cendres sont à demi fondues ; elles constituent une masse brune, que l'on casse et qu'on enferme dans des barils pour la livrer au commerce. Les soudes d'Espagne et, entre autres, celles d'Alicante et de Malaga, étaient les plus estimées : elles contenaient de 20 à 25 pour 100 de carbonate de soude sec. Celles de

Narbonne ne contenaient que 10 à 15 de ce sel¹. Aujourd'hui les sodes naturelles sont remplacées par les sodes artificielles.

710. Soude artificielle. — Procédé Leblanc. — Le mode de préparation de la soude artificielle a été imaginé par Leblanc en 1791, au moment où la France, en guerre avec l'Europe coalisée, était privée de tous les produits qu'elle tirait jusque-là de l'étranger.

Le procédé consiste à chauffer ensemble, dans un four à réverbère, un mélange intime de sulfate de soude, de craie et de charbon.

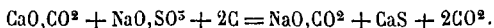
Le sulfate de soude est d'abord transformé en sulfite de sodium à une température peu élevée; le carbone se dégage à l'état d'acide carbonique (M. Unger) :



Le sulfure de sodium réagissant sur le carbonate de chaux donne du carbonate de soude soluble et du sulfure de calcium qui, produit par voie ignée, est insoluble ou très-peu soluble :



La préparation de la soude pourrait donc se réaliser en mettant en présence 1 équivalent de sulfate de soude, 2 équivalents de carbone et 1 équivalent de carbonate de chaux, mais il faudrait pour cela que les matières premières eussent été finement pulvérisées et très-intimement mélangées; il faudrait de plus soustraire le mélange à l'action oxydante des gaz du foyer. Dans la pratique on arrive à un bon résultat en ajoutant au sulfate de soude un excès de charbon et de carbonate de chaux. L'excès de charbon sert en partie à produire de la chaleur en brûlant, et en partie à réduire à la fin de l'opération une certaine quantité de calcaire avec production de chaux caustique et d'oxyde de carbone, dont le dégagement donne à la masse une structure poreuse qui facilite le lessivage. L'excès de calcaire multiplie les points de contact avec le sulfure de sodium; il donne de plus, à la fin, un peu de chaux anhydre qui, pendant le lessivage, donnera avec le carbonate de chaux un peu de chaux caustique. La formule de la réaction est d'après cela :



Le mélange employé est formé de :

Sulfate de soude	1000
Carbonate de chaux.	1040
Charbon.	550

On l'introduit d'abord sur la sole B d'un fourneau à réverbère (*fig.* 295), où il se dessèche et s'échauffe grâce à ce que la voûte très-surbaiissée maintient la flamme sans cesse en contact avec la matière à

¹ Les autres sels solubles étaient surtout le chlorure de sodium et le sulfate de soude. Les composés insolubles étaient la silice, ainsi que le carbonate et le phosphate de chaux.

chauffer ; on le fait ensuite passer sur la sole A, où la température est plus élevée, et où la réaction s'accomplit. Un ouvrier remue de temps en temps ce mélange, quand il voit la surface se ramollir et subir un com-

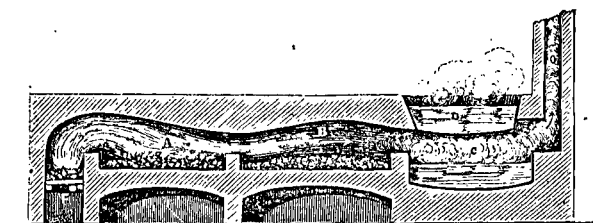


Fig. 295. — Four à soude avec chaudières pour évaporation des lessives de soude.

mencement de fusion ; il donne vers la fin un coup de feu, pour rendre la masse fluide et bien homogène. Au moment où le dégagement de l'acide carbonique commence à se ralentir, on retire la matière à l'aide de larges râcloirs, et on la reçoit dans de grandes caisses plates en tôle, où elle se solidifie promptement. On a ainsi ce qu'on appelle la soude brute, utilisée dans la fabrication du verre à bouteille et des savons.

FOURS TOURNANTS. — Dans les fours à soude ordinaires, l'ouvrier est obligé de brasser d'une manière continue la masse pâteuse portée au rouge blanc. Ce travail, extrêmement pénible, a disparu dans les fours tournants (*fig. 296*), où le mélange, amené sur un wagon II et versé

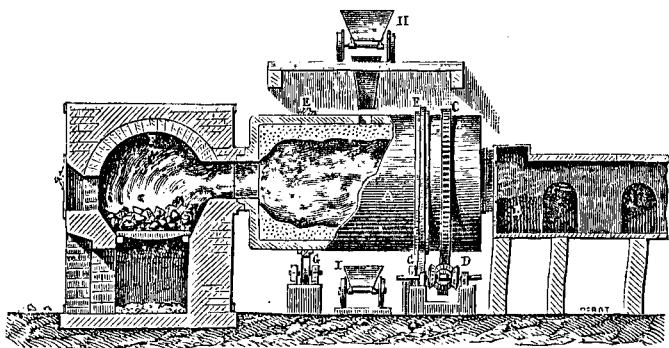


Fig. 296. — Fabrication de la soude au four tournant.

dans un grand cylindre A, qui tourne sur des galets G, G, est chauffé par la flamme d'un four F, puis brassé mécaniquement. Une espèce d'arête longitudinale facilite le mélange des matières en leur faisant faire un ressaut à chaque demi-révolution du cylindre. La masse est reçue à la fin de l'opération, dans le wagonnet I.

711. Sel de soude. — La soude brute, concassée en menus fragments, est soumise à un lavage, ou lessivage méthodique, dans des paniers en tôle *a, a* (fig. 297) percés de trous et placés dans des cuves rectangulaires A, B, C, D, disposées en gradins. L'eau qui a passé sur une première masse de soude est déversée par un tube dans les paniers de la

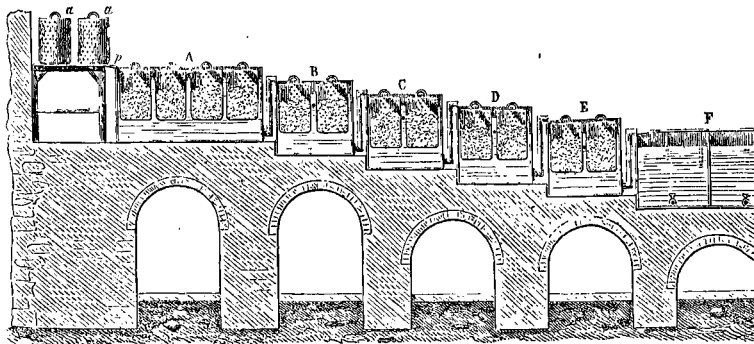


Fig. 297. — Appareil à déplacement pour le lessivage méthodique de la soude brute.

caisse suivante; elle s'enrichit ainsi sur de nouveaux matériaux, tandis que les premiers, recevant successivement des eaux de plus en plus pauvres, abandonnent peu à peu toutes les substances solubles. Il reste un résidu insoluble, *marc de soude*, ou *charrée de soude*, contenant à l'état de sulfure de calcium le soufre du sulfate de soude employé⁴.

Les eaux saturées de carbonate de soude marquent de 25° à 30° Baumé. On les évapore d'abord dans une cuve en tôle D, puis dans la cuve C du fourneau à réverbère (fig. 295), où un ouvrier remue la masse et la réduit en grains.

Le produit blanc ainsi obtenu constitue ce qu'on désigne dans le commerce sous le nom de *sel de soude*. Il contient, outre le carbonate de soude, du chlorure de sodium et du sulfate de soude.

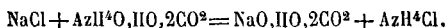
712. Carbonate neutre de soude. (Cristaux de soude) ($\text{NaO}, \text{CO}^2 + 10\text{H}_2\text{O}$). — En redissolvant le sel de soude dans de l'eau chaude, jusqu'à ce qu'elle marque 52° Baumé, et laissant ensuite refroidir la dissolution éclaircie par le repos, on obtient le carbonate cristallisé, que

⁴ On réussit actuellement à extraire une partie du soufre des marcs de soude. Pour cela, on oxyde ces marcs, dans le bac même à lixiviation, par un courant d'air injecté par le fond (M. Mond). Une partie du sulfure passe à l'état de sulfate de chaux et est perdue, mais une autre partie passe à l'état de polysulfure et d'hyposulfite que l'on enlève par lessivages. L'oxydation et les lessivages sont répétés plusieurs fois. Les lessives ainsi obtenues, traitées par l'acide chlorhydrique faible, déposent du soufre sans dégagement sensible de gaz acide sulfhydrique ou sulfureux, si l'on a convenablement réglé l'oxydation (M. Gukelberger). Le soufre impur ainsi obtenu est purifié par fusion au moyen d'un courant de vapeur d'eau à 120° environ (M. Schaffner). On extrait ainsi 56 pour 100 du poids du soufre contenu dans le sulfate de soude employé.

l'on fait égoutter et que l'on met immédiatement en barils, afin d'éviter son efflorescence. Les eaux mères laissées par cette cristallisation sont évaporées à sec et donnent du sel de soude moins pur que le premier.

Quand on veut avoir du carbonate de soude bien pur, on redissout de nouveau dans l'eau chaude les cristaux de soude du commerce, et on leur fait subir une nouvelle cristallisation, en agitant constamment la dissolution pendant son refroidissement. Les cristaux très-petits qui se déposent dans ces circonstances sont faciles à séparer de l'eau mère.

712 bis. Carbonate de soude. Préparation par le procédé à l'ammoniaque. — On applique aujourd'hui industriellement un procédé de fabrication de la soude dont le principe est connu depuis 1838 (Dyar, Hemmings, Gray et Harrison) et qui a été déjà expérimenté en 1855 par MM. Rolland et Schloesing. Il consiste à traiter le chlorure de sodium en solution saturée par le bicarbonate d'ammoniaque; il se forme du bicarbonate de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque :



Une légère calcination transforme le bicarbonate de soude en carbonate neutre. Le chlorhydrate d'ammoniaque traité par la chaux (201) redonne de l'ammoniaque. Cette ammoniaque est retransformée en bicarbonate par un courant d'acide carbonique provenant de la calcination du bicarbonate de soude et de fours à chaux. Ceux-ci fournissent la chaux nécessaire à la régénération de l'ammoniaque, qui est passée à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque. Ce procédé, appliqué actuellement dans un très-grand nombre d'usines, y remplace le procédé Leblanc. Il donne immédiatement du carbonate de soude pur. Il n'exige pas de sulfate de soude et partant pas d'acide sulfurique (c'est-à-dire pas de chambres de plomb, pas de fours à pyrite).

713. Propriétés du carbonate de soude. — Le carbonate de soude cristallise en prismes obliques à base rhombe, qui s'effleurissent à l'air ordinaire et perdent peu à peu 9 équivalents d'eau. Le sel effleurant a pour formule : $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Si la dessiccation se fait lentement, le sel absorbe l'acide carbonique de l'air et donne une certaine quantité de sesquicarbonate.

Chauffés, les cristaux de soude fondent dans leur eau de cristallisation, puis se dessèchent et donnent une masse fusible au rouge.

Les cristaux de soude sont beaucoup moins solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Leur solubilité présente, d'après M. Payen, un maximum à la température de 38° : 100^{gr} d'eau, qui dissolvent seulement 64^{gr},4 de ce sel à 14°, en dissolvent 1^{kg},666 à 38° et 445^{gr} à 104°. La dissolution du carbonate de soude a une réaction fortement alcaline. Ce sel est insoluble dans l'alcool. Il est indécomposable par la chaleur. Chauffé avec du charbon, il donne du sodium et de l'oxyde de carbone.

714. Bicarbonate de soude. — On le prépare en faisant passer un

courant d'acide carbonique sur des cristaux de soude, concassés en fragments. Il se forme du bicarbonate $\text{NaO}, \text{HO}, 2\text{CO}^2$. Le sel neutre abandonne donc 9 équivalents d'eau qui s'écoulent et entraînent un peu de carbonate avec les autres sels solubles, tels que le sulfate et le chlorure.

A Vichy, on utilise pour cette préparation l'acide carbonique qui se dégage des eaux thermales (fig. 298). Ces gaz s'échappant de A vont se

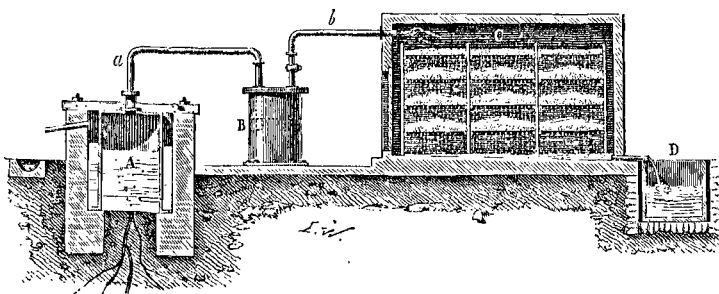


Fig. 298. — Préparation du bicarbonate de soude, à Vichy.

laver en B, puis agissent en C sur le carbonate neutre de soude, placé sur des châssis. De petits toits inclinés mettent les châssis inférieurs à l'abri de l'eau qui s'écoule des châssis supérieurs.

Le bicarbonate de soude cristallise en prismes droits à base rectangle, il est très-peu soluble dans l'eau froide, qui n'en dissout que $\frac{1}{10}$ de son poids. Il est plus soluble dans l'eau chaude. Sa dissolution, portée à 80°, perd peu à peu de l'acide carbonique et se change en carbonate neutre.

Le bicarbonate se conserve lorsqu'il est sec ; à l'humidité il se change en sesquicarbonate. Chauffé, il dégage la moitié de son acide.

Ce sel existe dans certaines eaux minérales, telles que celles de Vichy de Carlsbad, etc. Il est utilisé en médecine contre la gravelle. Il forme la base des pastilles de Vichy, employées pour faciliter la digestion. On emploie de grandes quantités pour la préparation de l'eau de Seltz.

715. Sesquicarbonate de soude. — On trouve dans la nature un sesquicarbonate de soude impur, que l'on désigne sous le nom de *natron* et de *trona*. Ce sel se dépose, pendant l'été, en croûtes cristallines sur les bords de certains lacs, en Hongrie, en Égypte et aux Indes.

Ce sel est du sesquicarbonate mêlé avec du sulfate de soude et du chlorure de sodium. Il est employé à la fabrication des savons durs. C'était autrefois un produit commercial important, mais il a été presque complètement remplacé en Europe par la soude artificielle.

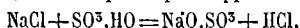
716. Applications des sodes du commerce. — A l'état brut la soude est employée dans la verrerie commune ; à l'état de sel de soude elle est employée dans la fabrication des glaces et de la verrerie fine. La soude brute, rendue caustique par de la chaux, sert à la fabrication de

savons durs. Les cristaux de soude servent dans le blanchiment, dans la teinture, pour transformer l'acide borique en borax et pour préparer les sulfites et les hyposulfites. On décompose annuellement en France 100 millions de kilogrammes de sel marin pour faire de la soude.

SULFATE DE SOUDE ($\text{NaO}, \text{SO}^3 + 10\text{HO}$)

71 État naturel. — Préparation. — Il existe en Espagne de vastes mines de sulfate de soude naturel, exploitées depuis peu d'années. Ce sel se rencontre encore dans les eaux de certaines sources minérales, et dans les eaux de la mer. On retire du sulfate de soude en même temps que du chlorure de potassium des eaux mères des marais salants.

On le prépare artificiellement en décomposant le chlorure de sodium par l'acide sulfurique ; c'est la principale application de cet acide :



Cette réaction s'opère industriellement, soit dans des cylindres en fonte, soit dans des fours. Nous avons décrit le procédé des *cylindres* à propos de l'acide chlorhydrique (363, 2°), nous indiquerons ici rapidement la méthode des *fours*, qui est préférée actuellement, parce que les cylindres s'altèrent trop rapidement, et qu'ils exigent l'emploi d'acide sulfurique concentré. Les fours, construits en briques réfractaires, sont, au contraire, peu attaquables et permettent l'emploi d'acide sulfurique à 50°, tel qu'il sort des chambres de plomb.

Le sel marin est placé en A dans une cuvette en plomb qui recouvre la sole (fig. 299) ; on y verse l'acide nécessaire et on ferme l'ouverture par

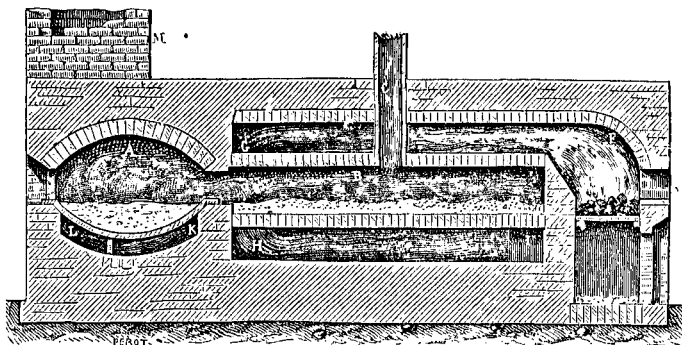


Fig. 299. — Four à moufle pour la préparation du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique.

laquelle ces matières ont été introduites. La réaction est entretenue et activée à l'aide de la chaleur de la flamme, qui, après avoir en passant en F, G, chauffé la voûte du four, arrive en H, I sous la sole, puis en J, K, L, pour s'échapper par la cheminée M. L'acide chlorhydrique produit

se dégage par C et va se condenser dans des bonbonnes ¹. Quand le dégagement cesse, on fait passer, à l'aide de pelles, la masse dans le premier compartiment B, et on remet en A une nouvelle charge. La réaction se termine en B, grâce à la haute température de la flamme, pendant qu'une nouvelle attaque se produit en A. La fabrication du sulfate de soude est ainsi continue.

Depuis peu, M. Hargreaves prépare le sulfate de soude en faisant réagir sur le sel marin un mélange de gaz acide sulfureux, d'air et de vapeur d'eau, à une température voisine du rouge. Ce procédé dispense de la préparation de l'acide sulfurique ; il est encore à l'état d'essai.

Le sulfate de soude cristallise, par refroidissement des solutions concentrées, en prismes rhomboïdaux droits, dont la formule est $\text{NaO}, \text{SO}^5 + 7\text{H}_2\text{O}$. Dans les dissolutions légèrement sursaturées, il cristallise par contact d'un cristal à 10 éq. d'eau, ou spontanément au-dessous de 8°, en prismes obliques à base rhombe ; ces cristaux renferment 10 équivalents d'eau : $\text{NaO}, \text{SO}^5 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Chauffés, ils fondent dans leur eau de cristallisation, puis la masse devient pâteuse et subit au rouge la fusion ignée sans se décomposer.

La solubilité du sulfate de soude est faible à froid ; elle présente son maximum à la température de 35° (562).

BISULFATE DE SOUDE. — Le sulfate neutre peut former avec l'acide sulfurique un bisulfate $\text{NaO}, \text{H}_2\text{O}, 2\text{SO}^5$, prismes obliques à base parallélogramme, que l'on obtient comme résidu dans la préparation industrielle de l'acide azotique (190, 2°).

Ce bisulfate chauffé perd d'abord son équivalent d'eau, puis, si la température s'élève, il dégage de l'acide sulfurique anhydre. Calciné avec du sel marin, il donne du sulfate neutre et de l'acide chlorhydrique.

718. Applications. — L'importance du sulfate de soude est due à son emploi dans la fabrication de la *soude artificielle* par le procédé Leblanc. Cette opération en consomme d'énormes quantités. Le sulfate sert encore à la préparation du verre ordinaire. Il est utilisé dans les laboratoires et en médecine. C'est un purgatif employé quelquefois à la place du sulfate de magnésie. Le sulfate de potasse n'a pas les mêmes propriétés.

HYPOSULFITE DE SOUDE ($\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 5\text{H}_2\text{O}$)

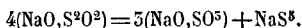
719. Préparation. — On prépare ce sel en faisant bouillir avec un excès de soufre une dissolution de sulfite de soude (obtenue en saturant du carbonate de soude par l'acide sulfureux). Lorsque l'action est terminée, c'est-à-dire lorsqu'il ne paraît plus se dissoudre de soufre, on filtre

¹ Dans beaucoup d'usines la condensation de l'acide chlorhydrique s'effectue dans des tours construites en briques enduites de goudron, ou en lave de Volvic et remplies de coke. Le gaz circule de bas en haut, tandis que l'eau tombe en pluie de haut.

la solution sur des toiles pour séparer l'excès de soufre, puis on l'abandonne au refroidissement. L'hyposulfite se dépose en gros prismes rhomboïdaux, terminés par des biseaux dont les arêtes sont remplacées par des facettes.

720. Propriétés. — C'est un sel incolore, inaltérable à l'air, et doué d'une saveur amère. Il est très-soluble dans l'eau.

Soumis à l'action de la chaleur, il subit la fusion aqueuse, puis se solidifie. Il se dédouble au rouge en sulfate et pentasulfure de sodium :



Traité par un acide, l'hyposulfite de soude se décompose ; l'acide hyposulfureux se dédouble en acide sulfureux qui se dégage et en soufre.

Réducteur énergique, il sert comme *antichlore*. Il dissout le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent : de là son emploi en photographie.

AZOTATE DE SOUDE (NaO, AzO^5)

721. État naturel. — Propriétés. — L'azotate de soude existe au Pérou en bancs épais et d'une très-grande étendue, sous une mince couche d'argile presque à la surface du sol. Exploité régulièrement, ce sel arrive en Europe sous les noms de salpêtre du Pérou ou du Chilli. Il est formé de cristaux très-petits, contenant un peu de sulfate de soude, de sel marin et d'iode. Pour le purifier, on le lave avec de l'eau saturée d'azotate de soude, puis on le fait cristalliser ; on obtient des rhomboédres ; l'iode se concentre dans les eaux mères.

Les cristaux d'azotate de soude sont anhydres, inaltérables dans l'air sec, mais déliquescents dans l'air humide. Ils sont beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid : 100 gr. d'eau dissolvent 80^{gr}, 6 d'azotate de soude à 10° et 217 gr. à 119°.

L'azotate de soude forme à 0° une combinaison $\text{NaO}, \text{AzO}^5 + 16\text{H}_2\text{O}$ qui reste liquide jusqu'à — 15° ; elle cristallise à cette température (M. Ditté).

L'azotate de soude, soumis à l'action de la chaleur ou des corps combustibles, se comporte exactement comme l'azotate de potasse : aussi le remplace-t-il dans la plupart de ses usages, sauf dans la fabrication de la poudre et des feux d'artifice, où sa déliquescence serait un grave inconvénient. Il sert pour préparer l'acide azotique et l'azotate de potasse.

Mêlé aux fumiers, il en augmente les propriétés fertilisantes, ainsi que l'ont constaté MM. Kuhlmann en France, Barclay en Angleterre.

HYPOCHLORITE DE SOUDE.

722. Liqueur de Labarraque. — La liqueur de Labarraque est un mélange d'hypochlorite de soude et de chlorure de sodium. On l'obtient par les deux procédés qui donnent l'eau de javelle (690). Les proportions seules changent en raison de la différence d'équivalent des

corps. Ainsi, quand on emploie l'action directe du chlore, on fait agir ce gaz sur une dissolution contenant 20 kilogr. de carbonate de soude cristallisée par 100 kilogr. d'eau. Si on opère par double décomposition, on emploie, pour 10 kil. de chlorure de chaux dissous dans 120 litres d'eau, 20 kilogr. de cristaux de soude, dissous dans 40 litres d'eau.

La liqueur de Labarraque et l'eau de javelle utilisées dans le blanchiment sont remplacées, dans l'industrie, par le chlorure de chaux.

BORAX OU BORATE DE SOUDE ($\text{NaO}, 2\text{BoO}^5 + 10\text{HO}$)

723. État naturel. — Préparation. — Le borax naturel s'obtient par l'évaporation des eaux de certains lacs de l'Asie. On le connaît dans le commerce sous le nom de Tinkall. Il cristallise en *prismes rhomboïdaux obliques*, dont la densité est 1,7, et qui renferment 47 p. 100 d'eau; leur composition est représentée par la formule $\text{NaO}, 2\text{BoO}^5 + 10\text{HO}$. Le borax brut est raffiné par une nouvelle cristallisation très-lente.

Pour préparer le borax artificiel on met, dans une cuve en bois A

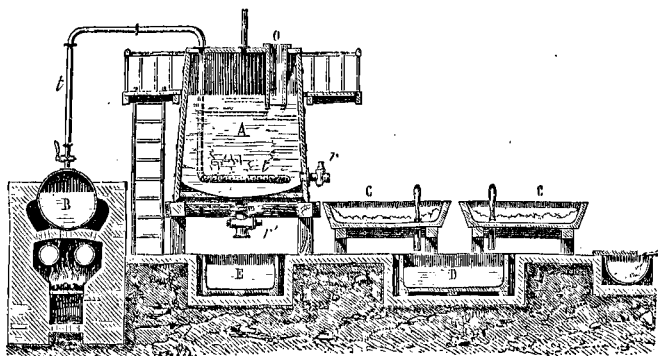


Fig. 300. — Préparation du borax artificiel.

(fig. 300), doublée de plomb et chauffée par la vapeur, qui sort d'un serpentinet *t*, 120 kilogr. de carbonate de soude cristallisé avec 200 kilogr. d'eau; puis on ajoute peu à peu 100 kilogr. d'acide borique de Toscane, qui chasse l'acide carbonique et se combine à la soude. On concentre la liqueur éclaircie, jusqu'à ce qu'elle marque environ 30° Baumé, et on abandonne ensuite à un refroidissement lent. La dissolution laisse déposer entre 79° et 56° des *octaèdres réguliers*, dont la densité est 1,815 et qui renferment 31 p. 100 d'eau; leur composition est représentée par la formule $\text{NaO}, 2\text{BoO}^5 + 5\text{HO}$. Au-dessous de 56°, les cristaux qui se déposent dans les dissolutions très-concentrées sont encore des octaèdres réguliers. Ceux qui se déposent au contact d'un cristal à 10 équiv. d'eau dans une dissolution très-légèrement sursaturée (M. Gernez), ou spontanément

ment à très-basse température, sont des prismes obliques à 10 équivalents d'eau. semblables au borax naturel.

Il y a donc pour le borax, comme pour beaucoup d'autres sels, deux formes cristallines correspondant à deux degrés d'hydratation différents.

On prépare actuellement de grandes quantités de borate de soude à l'aide d'un borate double de soude et de chaux, très abondant dans la nature. Cette préparation se fait en remplaçant, dans la méthode précédente, l'acide borique de Toscane par le borate double.

724. Propriétés. — Le borax est très-peu soluble dans l'eau froide. 100 grammes de borax exigent, pour se dissoudre, 1200 grammes d'eau froide; ils se dissolvent dans 200 grammes d'eau bouillante.

Le borax empêche le développement des ferments (Dumas). Il exerce une action toxique sur les végétaux; l'acide borique agit de même (M. Péligot).

Soumis à l'action de la chaleur, le borax fond dans son eau de cristallisation, puis se boursoufle et se déshydrate. Chauffé davantage, il subit la fusion ignée, et présente, après refroidissement, l'aspect d'une masse vitreuse transparente.

725. Applications. — Le borax fondu jouit de la propriété de dissoudre les oxydes métalliques: aussi s'en sert-on constamment pour la soudure des alliages d'or ou d'argent: il dissout les oxydes qui tendent à se former sur les surfaces à souder.

On utilise également le borax pour reconnaître, à l'aide du chalumeau,

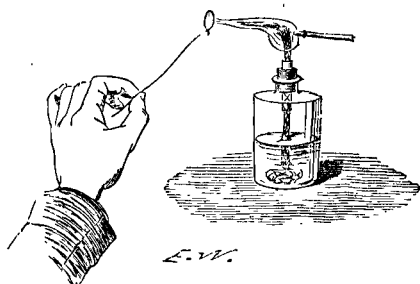


Fig. 501. — Essai par le borax au chalumeau.

la nature du métal que contient un oxyde. Pour cela, on replie l'extrémité d'un fil de platine, de manière à lui donner la forme d'un anneau. On le chauffe au chalumeau (fig. 301), puis on le trempe dans le borax pulvérisé. Ce sel y adhère par suite d'un commencement de fusion: on chauffe alors de nouveau, et on obtient entre

les branches de l'anneau une perle incolore. Si on touche avec cette perle un oxyde métallique pulvérisé, de manière que quelques grains y adhèrent, il suffit de chauffer de nouveau pour que la perle prenne une coloration uniforme, qui fera reconnaître la nature de l'oxyde. Ainsi, la perle est bleue, si l'oxyde est du cobalt, elle est vert émeraude, si c'est du chrome, etc.

Le borax est encore employé pour la fabrication de certains verres, pour la peinture sur porcelaine, et pour l'émail de la porcelaine anglaise.

Les propriétés antiseptiques du borax peuvent être utilisées pour la conservation des substances alimentaires, etc.

726. Arséniate de soude. — L'arséniate de soude s'obtient en saturant l'acide arsénique par le carbonate de soude. Il cristallise à 0° en gros cristaux ayant pour composition $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{AsO}^5 + 24\text{HO}$ et qui s'effleurissent à l'air. A 20° il a 16 équiv. d'eau $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{AsO}^5 + 16\text{HO}$.

On l'utilise en médecine contre les fièvres intermittentes et les maladies scrofuleuses. La liqueur de Pearson est formée de 5 centigrammes d'arséniate neutre de soude pour 50^{er} d'eau.

727. Phosphate neutre de soude. — Le phosphate de soude, appelé dans le commerce *phosphate neutre*, et qui a pour formule $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PhO}^5 + 24\text{HO}$, existe dans l'urine. On le prépare ordinairement en décomposant la solution de phosphate acide de chaux $\text{CaO}, 2\text{HO}, \text{PhO}^5$ par le carbonate de soude. Il se dégage de l'acide carbonique, il se précipite du phosphate tribasique de chaux et il reste en dissolution du phosphate neutre de soude. Ce sel cristallise en prismes obliques à base rhombe.

Il est soluble dans 4 parties d'eau froide. Il est efflorescent dans l'air. Chauffé en vase clos, il se dissocie comme un composé d'eau et de phosphate à 14 équiv. d'eau (M. Debray). Ce dernier sel, $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PhO}^5 + 14\text{HO}$, se forme quand le sel cristallise à 50°.

Chauffé au rouge sombre, le phosphate neutre perd, non-seulement son eau de cristallisation, mais encore son eau basique; il est alors changé en pyrophosphate qui cristallise avec 10 équiv. d'eau : $2\text{NaO}, \text{PhO}^5 + 10\text{HO}$. Le phosphate neutre précipite en jaune les sels d'argent. Il est employé en médecine comme purgatif.

728. Phosphate tribasique de soude. $3\text{NaO}, \text{PhO}^5 + 24\text{HO}$. — En ajoutant à une dissolution d'un équivalent de phosphate neutre de soude un éq. de soude caustique, on obtient le phosphate tribasique qui, par évaporation, cristallise en prismes hexagonaux.

729. Phosphate acide de soude. — Si on ajoute, au contraire, un équivalent d'acide phosphorique à un équivalent de phosphate neutre de soude, on a le phosphate acide $\text{NaO}, 2\text{HO}, \text{PhO}^5 + 2\text{HO}$ cristallisé en prismes droits à base rhombe. Ce sel calciné donne le métaphosphate NaO, PhO^5 .

730. Phosphate ammoniaco-sodique ou sel de phosphore. — Quand on ajoute 1 partie de sel ammoniac à une dissolution de 6 parties de phosphate neutre de soude dans l'eau chaude, on obtient, par refroidissement, un phosphate double de soude et d'ammoniaque $\text{NaO}, \text{AzH}^3\text{O}, \text{HO}, \text{PhO}^5 + 8\text{HO}$ cristallisé en prismes obliques à base rhombe, et qui, sous le nom de *sel de phosphore*, est employé comme fondant dans les essais au chalumeau.

731. Caractères des sels de soude. — Les sels de soude ne précipitent ni par l'acide sulfhydrique, ni par le sulphydrate d'ammoniaque, ni par les carbonates alcalins. Ils donnent, avec le bimétantaïmioniate de potasse, un précipité de métaantimioniate de soude.

LITHIUM.

732. Préparation. — Le lithium se rencontre à l'état de silicate dans le lépidolithe et dans quelques autres minéraux ; il existe également dans un grand nombre d'eaux minérales et dans l'eau de mer ; la lithine a été découverte en 1807 par Arfvedson, et son métal, le lithium, a été isolé par Davy, en décomposant la lithine par la pile. MM. Bunsen et Mathiessen, en décomposant le chlorure de lithium par la pile, ont pu en obtenir d'assez grandes quantités pour étudier ses propriétés. Il est solide, c'est le plus léger de tous les métaux, sa densité est 0,59.

Les procédés chimiques par lesquels on obtient d'ordinaire le potassium et le sodium ne sont pas applicables à la préparation du lithium. On peut décomposer le chlorure de lithium par le sodium et obtenir ainsi un alliage de sodium et de lithium (L. Troost).

733. Propriétés. — Le lithium forme avec l'oxygène un seul oxyde comme le magnésium : il n'existe pas de peroxyde correspondant au peroxyde de potassium ou de sodium. Il y a une analogie complète entre les sels de lithine et ceux de magnésie. Ainsi le carbonate de lithine, insoluble dans l'eau comme le carbonate de magnésie, est, comme ce dernier, soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Il n'existe pas de bicarbonate de lithine analogue au bicarbonate de potasse ou de soude. Le chlorure et l'azotate de lithine sont déliquescents comme les composés correspondants du magnésium ; le phosphate de lithine est insoluble comme le phosphate de magnésie ; enfin il ne se produit dans les conditions ordinaires ni bisulfate, ni alun de lithine (L. Troost).

On obtient la lithine en fondant le lépidolithe pulvérisé avec 60 p. 100 de chaux vive. Ce verre, réduit en poudre, est traité par l'acide nitrique concentré. On évapore ensuite à siccité, on reprend par l'eau. On précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et on sépare le chlorure de lithium par un mélange d'alcool absolu et d'éther.

AUTRES MÉTAUX ALCALINS.

734. Analyse spectrale. — A côté du potassium, du sodium et du lithium, viennent se placer plusieurs métaux qui forment avec eux une famille naturelle. On les rencontre dans un très-grand nombre de roches, mais toujours en petite quantité. Ces métaux sont : le cæsium, le rubidium et le thallium, qui ont été découverts grâce à l'emploi de l'analyse spectrale.

Ce mode d'analyse repose sur la coloration que les sels alcalins volatils communiquent à la flamme, à peine visible, que donne le gaz de l'éclairage quand il brûle avec un excès d'air. Il suffit d'introduire dans cette flamme un fil de platine trempé dans une dissolution saline du métal alcalin. La flamme ainsi colorée, regardée à travers un prisme, donne un spectre composé de bandes brillantes, dont la position par rapport aux raies obscures du spectre solaire caractérise le métal.

735. Spectre solaire. — On sait que, quand un faisceau de rayons de lumière solaire a traversé un prisme, il produit sur un écran, par suite de l'inégale réfrangibilité des différents rayons, une bande présentant les sept couleurs de l'arc-en-ciel, et constituant ce que l'on appelle le spectre solaire. On distingue dans ce spectre 8 raies noires principales qui forment des traits de repère. A est placé dans le rouge; B est à la limite du rouge et de l'orangé; C, entre l'orangé et le jaune; D est dans le jaune; E, dans le vert; F, dans le bleu; G, dans l'indigo; H, dans le violet.

736. Spectres des métaux alcalins. — Les spectres formés par les vapeurs des métaux alcalins; brûlant dans la flamme de la lampe de Bunsen, sont formés d'une seule raie ou d'un petit nombre de raies brillantes. C'est ainsi que le *potassium* est caractérisé par des raies rouges correspondant à la raie obscure B du spectre solaire et par une raie violette. Ces deux raies sont séparées par un long espace dans lequel apparaissent de faibles raies jaunes et vertes.

Le spectre du *sodium* se compose simplement d'une double raie jaune qui correspond à la raie obscure D du spectre solaire.

Le *lithium* est caractérisé par une belle raie rouge, située moins près de l'extrémité du spectre que celle du potassium; une raie jaune orangé accompagne cette première raie rouge.

MM. Bunsen et Kirchhoff, en étudiant les sels résultant de l'évaporation des eaux mères de la saline de Dürkheim, constatèrent, en 1860-61, la présence de nouvelles raies n'appartenant à aucun métal connu, et furent ainsi conduits à découvrir le *rubidium* (737), qui doit son nom à deux belles raies rouges caractéristiques; et le *cæsium* (738), qui doit le sien à une belle raie bleue. Le rubidium offre en outre des raies vert pâle et deux raies violettes, distinctes de celles du potassium; le cæsium présente aussi des raies pâles dans l'orangé, le jaune et le vert.

Dans les analyses, les sels de ces métaux restent en dissolution avec les sels de potasse et de soude. Pour les séparer, on traite les liqueurs par le bichlorure de platine, qui précipite le rubidium et le cæsium à l'état de chlorures doubles en même temps que le potassium. Le précipité, traité par l'eau bouillante, laisse dissoudre le chlorure double de platine et de potassium. Les chlorures doubles de platine et de cæsium ou de rubidium sont calcinés, et les chlorures simples transformés en tartrates acides; on les traite par l'eau bouillante, qui dissout le tartrate de cæsium plus facilement que le bitartre de rubidium.

L'année suivante, M. Crookes, en observant une magnifique raie verte dans le spectre, produite par les résidus des chambres de plomb, annonça l'existence d'un nouveau corps qu'il appela *thallium* (739), et que M. Lamy démontra bientôt être un métal, que quelques propriétés rapprochent du plomb, mais que plusieurs propriétés chimiques placent à côté des métaux alcalins.

737. Rubidium. — Le rubidium a été isolé par M. Bunsen, d'abord en décomposant le chlorure par la pile, puis en décomposant par le charbon le carbonate de rubidium. C'est un métal blanc d'argent, dont la densité est 4,52 il fond à 38°, 5 et se réduit en vapeur au-dessous du rouge. Projeté sur l'eau, il la décompose et détermine l'inflammation de l'hydrogène, qui brûle avec une flamme rouge violacé. Ses composés sont isomorphes des sels correspondants du potassium.

738. Cæsium. — Il n'a pas encore été isolé; ses sels sont isomorphes des sels correspondants du potassium. Ces deux métaux existent non-seulement dans le lépidolithe et dans les eaux de Dürkheim, mais, ainsi que l'a montré M. Grandeau, dans les eaux minérales de Bourbonne-les-Bains, de Vichy et du mont Dore. On trouve de petites quantités de rubidium dans les cendres de plusieurs végétaux, entre autres dans les cendres de la betterave et du tabac.

739. Thallium. — Ce métal, isolé par M. Lamy, se trouve dans un grand nombre de pyrites, entre autres dans les pyrites belges exploitées sur les bords de la Meuse, dans les pyrites des environs d'Alais, en France, etc. Dans les usines où ces pyrites sont employées à la fabrication de l'acide sulfurique, le thallium se dépose dans les chambres où l'on refroidit l'acide sulfureux, avant de le faire arriver dans les chambres de plomb. Ces dépôts, traités par l'eau bouillante, lui abandonnent du sulfate de thallium impur. Cette dissolution, concentrée et traitée par l'acide chlorhydrique, produit un dépôt blanc jaunâtre de protochlorure de thallium. Le sel, lavé et chauffé avec l'acide sulfurique, donne du sulfate pur, d'où l'on précipite, par une lame de zinc, le thallium métallique en paillettes cristallines brillantes.

740. Propriétés. — Les propriétés physiques de ce métal rapprochent du plomb. Il en a la couleur et la malléabilité, sa densité est 11,9. Il fond à 204°.

Les propriétés chimiques de ce métal le rapprochent en général des métaux alcalins; il s'altère facilement à l'air et forme un oxyde soluble dans l'eau et rappelant les propriétés de la potasse. La plupart de ses sels sont isomorphes des sels correspondants du potassium. Mais l'acide sulfhydrique, l'acide chlorhydrique et l'iodure de potassium donnent, dans les sels de thallium, des précipités semblables à ceux qu'ils donnent dans les sels de plomb (M. Lamy). Son spectre est caractérisé par une bande verte éclatante, située entre le jaune et le vert du spectre solaire.

SELS AMMONIACAUX

741. Analogie des sels ammoniacaux et des sels correspondants de la potasse. — Nous avons déjà signalé l'analogie de propriétés que la dissolution du gaz ammoniac présente avec les dissolutions de potasse. Comme ces dernières, elle est fortement caustique; elle ramène au bleu la teinture de tournesol, et verdit le sirop de violettes. Comme la potasse, elle neutralise les acides les plus énergiques. Avec les hydracides, tels que les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, elle forme des composés isomorphes des chlorure, bromure ou iodure de potassium. Avec les oxacides, tels que les acides sulfurique, azotique, phosphorique, elle forme des sels qui rappellent les sulfate, azotate ou phosphate de potasse, par leur forme cristalline, leur solubilité et toutes leurs réactions chimiques.

Les analogies des composés ammoniacaux avec les sels de potasse se poursuivent jusque dans les sels doubles qu'ils forment avec d'autres corps. C'est ainsi que le sulfate d'ammoniaque forme en se combinant avec le sulfate d'alumine un alun ammoniacal, isomorphe de l'alun de

potasse et présentant les mêmes propriétés physiques et chimiques. Le chlorhydrate d'ammoniaque donne avec le bichlorure de platine un chlorure double, tout à fait semblable à celui que donne le chlorure de potassium dans les mêmes circonstances. De pareilles analogies n'existent d'après la loi de l'isomorphisme, qu'entre deux corps ayant des constitutions chimiques semblables. Cependant, la composition des sels ammoniacaux paraît au premier abord très-différente de celle des sels de potasse.

Ainsi l'ammoniaque, en agissant sur l'acide chlorhydrique, donne naissance au *sel ammoniac* AzH^5, HCl , dont la formule diffère de KCl , qui se forme par l'action de la potasse sur le même acide.

De même aussi, le sulfate d'ammoniaque AzH^5, HO, SO^5 a une formule très-différente de celle du sulfate de potasse KO, SO^5 .

Pour représenter les sels ammoniacaux par des formules analogues à celles des composés correspondants du potassium, Ampère a proposé une hypothèse ingénieuse : suivant lui, ce n'est pas le gaz ammoniac AzH^5 qui existe dans les sels ammoniacaux, mais le composé AzH^4 , appelé *ammonium* par Berzelius. Ce corps, nouveau radical composé, joue le rôle d'un métal semblable au potassium, et forme, comme ce dernier, une base énergique avec l'oxygène. — L'existence d'un métal composé AzH^4 n'aurait rien qui doive nous surprendre, car nous avons vu un autre corps composé, le cyanogène C^2Az , jouer le rôle d'un métalloïde.

D'après cela, le chlorhydrate d'ammoniaque AzH^5, HCl est un chlorure d'ammonium AzH^4Cl , et l'isomorphisme de ce corps avec le chlorure de potassium KCl n'a rien que de très-naturel. Le sulfate d'ammoniaque AzH^5, HO, SO^5 est en réalité du sulfate d'oxyde d'ammonium AzH^4O, SO^5 , analogue au sulfate d'oxyde de potassium KO, SO^5 .

Le gaz ammoniac sec n'est pas susceptible de former de véritables sels avec les oxacides anhydres, car, si on le combine avec de l'acide sulfurique anhydre, par exemple, on obtient un composé qui ne présente aucun des caractères des sulfates; il ne précipite pas les sels de baryte.

742. Amalgame d'ammonium. — L'ammonium n'a pas encore été isolé, mais Berzelius et de Pontin l'ont obtenu à l'état d'amalgame.

Pour obtenir cet amalgame, on place un peu de mercure dans une cavité creusée sur un morceau de chlorhydrate d'ammoniaque, et humectée d'un peu d'eau; puis on met le pôle négatif de la pile en communication avec ce mercure, tandis que le pôle positif communique avec le sel ammoniac : on voit bientôt le mercure se gonfler et prendre la consistance du beurre.

On l'obtient plus facilement de la manière suivante : on chauffe légèrement du mercure (2 ou 3 cent. cubes) avec un petit fragment de potassium dans un tube en verre mince; il se fait une réaction très-vive avec dégagement de chaleur; on laisse refroidir l'amalgame de potassium formé, puis on verse dessus une dissolution de chlorure d'ammonium

et on agite. Aussitôt, une double décomposition s'opère; il se forme du chlorure de potassium et de l'amalgame d'ammonium: on le reconnaît au gonflement rapide de la matière, l'amalgame d'ammonium occupant un volume au moins six fois plus grand que l'amalgame de potassium.

SULFHYDRATES D'AMMONIAQUE

Les sulfhydrates d'ammoniaque prennent naissance dans la décomposition des matières organiques qui contiennent du soufre. Il s'en produit aussi dans la distillation de la houille et dans la calcination des os. Il s'en dégage des fosses d'aisances.

743. Bisulfhydrate d'ammoniaque ou sulfhydrate de sulfure d'ammoniaque. — En combinant le gaz ammoniac avec moitié de son volume de gaz acide sulfhydrique, on forme un sulfhydrate de sulfure $AzH^3, 2HS = AzH^4S, HS$, cristallisé, analogue au sulfhydrate de sulfure de potassium KS, HS , et dont la densité de vapeur est 0,89 et correspond à 8 vol. On obtient le sulfhydrate de sulfure dissous, en faisant passer dans l'ammoniaque un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à ce que ce gaz cesse d'être absorbé.

743 bis. Sulfhydrate neutre d'ammoniaque ou sulfate d'ammonium. — Le gaz ammoniac forme, en se combinant avec un égal volume de gaz acide sulfhydrique, le sulfhydrate d'ammoniaque $AzH^3, HS = AzH^4S$, sulfure d'ammonium, analogue au sulfure de potassium KS , cristallin, incolore.

Si on ajoute à la dissolution du bisulfhydrate une quantité d'ammoniaque égale à celle employée pour le former, on obtient la dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque, constamment utilisée dans les laboratoires.

Le sulfure d'ammonium, en dissolution, versé dans une dissolution saline, donne une double décomposition toutes les fois qu'il peut se produire un sulfure insoluble dans l'eau et dans les sulfures alcalins.

Il joue le rôle de sulfure basique vis-à-vis des sulfures d'or, d'étain ou d'antimoine, et forme avec eux des sulfures doubles analogues aux sels.

744. Applications. — Le sulfhydrate d'ammoniaque est employé pour précipiter de leurs dissolutions salines les métaux de la troisième section, qui ne précipitent pas l'acide sulfhydrique. La couleur du précipité suffit quelquefois pour faire reconnaître la base du sel.

Sels de zinc	Blanc.
— de manganèse	Rose.
— de fer	Noir.
— de nickel	Id.
— de cobalt	Id.

Le sulfhydrate d'ammoniaque sert aussi pour séparer les sulfures acides des sulfures neutres. Ainsi, il dissout les sulfures d'or, de platine, d'étain et d'antimoine, et permet ainsi de les séparer de leur mélange avec les sulfures de cuivre, de mercure ou de plomb.

Mis à digérer avec de la fleur de soufre, le sulfure d'ammonium incolore prend une teinte jaune, et forme des polysulfures analogues aux polysulfures de potassium.

BISULFURE D'AMMONIUM. — On obtient le bisulfure AzH^4S^2 en volumineux cristaux jaunes en faisant passer des vapeurs de soufre et de sel ammoniac à travers un tube de porcelaine, chauffé au rouge, et en condensant les produits formés dans un récipient bien refroidi. Il est déliquescent, soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune. Il est mêlé avec d'autres polysulfures ammoniacaux dans la *liqueur fumante de Boyle*, liquide jaune, de consistance oléagineuse, que l'on prépare en distillant un mélange de 1^p de sel ammoniac avec 1^p de chaux et $\frac{1}{2}$ ^p de soufre.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE OU CHLORURE D'AMMONIUM ($AzH^3, HCl = AzH^4Cl = 53,5$)

745. Préparation. — Jusque vers la fin du siècle dernier, le chlorhydrate d'ammoniaque, appelé aussi sel ammoniac, nous venait d'Égypte, où on l'obtenait par la distillation de la suie provenant de la combustion de la fiente des chameaux. La fiente desséchée est, pendant l'hiver, le seul combustible de toute la population pauvre : en brûlant, elle donne une fumée épaisse, contenant une grande quantité de sel ammoniac qui se condense avec la suie. Cette suie, recueillie et distillée dans de grandes fioles de verre (*fig. 302*), donnait le sel ammoniac employé en Europe.

Plus tard, on prépara le sel ammoniac en traitant par l'acide chlorhydrique les eaux dans lesquelles se sont condensés les produits ammoniacaux, qui prennent naissance lorsqu'on calcine des os pour la préparation du noir animal. La dissolution, évaporée dans des chaudières de plomb, donne le sel ammoniac cristallisé.

Depuis quelques années, on emploie presque exclusivement à la préparation du sel ammoniac, soit les eaux vannes, résultant de la fermentation spontanée des urines, soit les eaux de condensation du gaz de l'éclairage. Ces eaux, soumises à la distillation, seules ou avec un peu de chaux, laissent dégager le gaz ammoniac ainsi que le carbonate qu'elles

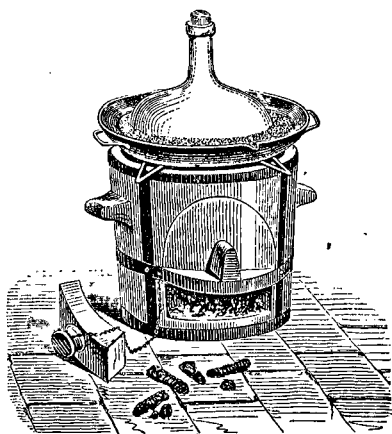
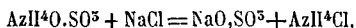


Fig. 302. — Fioles pour la sublimation du sel ammoniac.

contenaient. Ces gaz sont reçus dans une dissolution d'acide chlorhydrique qu'il suffit ensuite d'évaporer.

On emploie enfin quelquefois le sulfate d'ammoniaque, que l'on décompose par le sel marin. Ce sulfate, dissous dans l'eau, est additionné de sel marin et concentré à chaud; il se produit alors une double décomposition, par suite de la plus faible solubilité du sulfate de soude à chaud; le chlorhydrate d'ammoniaque, resté dans la liqueur, cristallise par refroidissement :



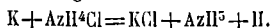
746. Purification. — Pour avoir le sel ammoniac pur, on le soumet à la distillation dans des pots en grès, qu'on place sur la voûte d'un fourneau long; la flamme du foyer, passant par des ouvertures pratiquées dans la voûte, chauffe lentement le sel ammoniac. Celui-ci distille, et vient se condenser sur la partie supérieure du vase qui sort du fourneau à travers une plaque de fonte garnie de sable. Chaque pot est recouvert d'un petit vase renversé, qui le préserve de la chute des corps étrangers. Quand l'opération est terminée, on laisse refroidir les pots, puis on les brise pour détacher le sel, qui se trouve en pains ayant environ 55 centimètres de diamètre, sur 9 à 10 centimètres d'épaisseur.

Ce sel se forme directement par la combinaison de volumes égaux de gaz acide chlorhydrique et de gaz ammoniac.

747. Propriétés. — Le chlorhydrate d'ammoniaque cristallise en octaèdres, groupés en longues aiguilles réunies de manière à présenter l'aspect des feuilles de fougère. La flexibilité de ces aiguilles rend le sel difficile à pulvériser. Il est incolore et inodore; sa densité est 1,5. Il a une saveur piquante. Il est soluble dans l'eau, surtout à chaud: ainsi 100 gr. d'eau dissolvent 56 grammes de sel ammoniac à la température ordinaire et 90 grammes à la température de 100°. Cette dissolution dissout plusieurs oxydes et notamment l'oxyde de zinc.

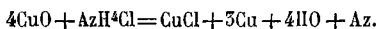
Le sel ammoniac se volatilise au-dessous du rouge, sans fondre ni se décomposer. — La densité de sa vapeur est 1,00, elle correspond à 8 vol. comme celles du bromhydrate, de l'iodhydrate et du cyanhydrate d'ammoniaque (H. Sainte-Claire Deville et L. Troost).

Les métaux alcalins le décomposent en formant un chlorure avec dégagement d'hydrogène et de gaz ammoniac :



À une température très-élevée, il se dégage de l'azote et de l'hydrogène. Le chlorhydrate d'ammoniaque forme, en absorbant le gaz ammoniac, à très-basse température, deux composés cristallisés: $\text{HCl}, 4\text{AzH}^5$ et $\text{HCl}, 7\text{AzH}^5$ (M. L. Troost).

Les oxydes métalliques le décomposent sous l'influence de la chaleur, en donnant un chlorure, de l'azote, et de la vapeur d'eau résultant de l'action de l'hydrogène sur l'oxyde qui se réduit :



Cette propriété est utilisée pour *décaper* les métaux que l'on veut souder : l'oxyde qui les recouvre ou qui se forme sous l'action de la chaleur est réduit, et les surfaces à souder redeviennent très-propres.

748. Applications. — Le sel ammoniacque est employé dans les laboratoires pour la préparation du gaz ammoniac; il sert aussi pour reconnaître la présence des sels de platine, avec lesquels il forme un chlorure double très-peu soluble. — On l'utilise dans l'industrie pour le décapage des métaux et surtout du cuivre.

749. Bromhydrate d'ammoniaque AzH^5, HBr ou AzH^4Br . — Il se forme par la combinaison du gaz ammoniac et de l'acide bromhydrique; il cristallise en longs prismes incolores volatils. Sa densité de vapeur est égale à 1,71, elle correspond à 8 volumes.

750. Iodhydrate d'ammoniaque AzH^5, HI ou AzH^4I . — On le prépare par l'action de l'acide iodhydrique sur le gaz ammoniac. Il cristallise en cubes; il est déliquescant, très-soluble dans l'eau. Sa densité de vapeur est 2,59; elle correspond à 8 volumes.

751. Fluorhydrate d'ammoniaque AzH^5, HF ou AzH^4F . — On le prépare, soit en saturant l'acide fluorhydrique par du gaz ammoniac, soit en chauffant dans un creuset de platine un mélange de sel ammoniac et de fluorure de sodium. C'est un corps solide, cristallin, fusible, plus volatil que le sel ammoniacque. Il attaque le verre en donnant de l'ammoniaque et du fluosilicate d'ammoniaque. Sa solution perd de l'ammoniaque à la température ordinaire, et se change en fluorhydrate de fluorure d'ammonium, qui cristallise en prismes droits à base rhombe.

752. Cyanhydrate d'ammoniaque AzH^5, HCy ou AzH^4Cy . — On le prépare en faisant réagir le gaz acide cyanhydrique sur le gaz ammoniac, ou en faisant passer du gaz ammoniac sur du charbon chauffé au rouge vif.

Il cristallise en cubes, il est très-soluble dans l'eau; il est très-vénéneux. Sa densité de vapeur est 0,79; elle correspond à 8 volumes.

753. Sulfo-cyanhydrate d'ammoniaque $\text{AzH}^4\text{S}, \text{CyS}$. — Il s'obtient en chauffant le sulfo-cyanure de potassium KS, CyS avec du sel ammoniac. C'est un corps solide, cristallin, soluble dans l'eau. Sa solution colore en rouge les sels de sesquioxyde de fer.

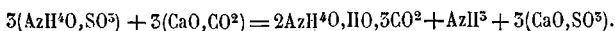
CARBONATES D'AMMONIAQUE.

On connaît deux carbonates d'ammoniaque bien définis : le bicarbonate $\text{AzH}^4\text{O}, \text{HO}, 2\text{CO}^2$, et le sesquicarbonate $2\text{AzH}^4\text{O}, \text{HO}, 3\text{CO}^2 + 2\text{HO}$. Quant au carbonate neutre $\text{AzH}^4\text{O}, \text{CO}^2$, on ne l'a pas encore obtenu isolé.

754. Sesquicarbonate. — Le carbonate d'ammoniaque du commerce, ou *sel volatil d'Angleterre*, prend naissance dans la fermentation spontanée et dans la distillation des matières organiques azotées.

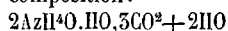
On le prépare artificiellement en chauffant parties égales de sulfate d'ammoniaque et de craie dans une chaudière en fonte A (fig. 305)

recouverte d'un chapiteau de plomb B, qui s'adapte à un récipient refroidi C; il se dégage du sesquicarbonate d'ammoniaque en même temps que de l'ammoniaque; il reste dans la cornue du sulfate de chaux :



Pour obtenir ce sel pur et bien cristallisé, M. Il Deville dissout le ses-

qui carbonate du commerce dans de l'ammoniaque concentrée et abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée. Il se dépose des prismes droits à base rectangle, ayant pour composition :



755. Propriétés.

— Le sesquicarbonate sublimé est un sel transparent et cristallin; il a une saveur caustique et répand une odeur ammonia-

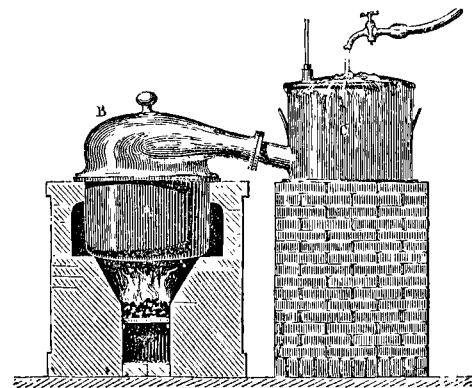


Fig. 505. — Préparation du sesquicarbonate d'ammoniaque.

cale. Exposé à l'air, il perd peu à peu du gaz ammoniac, devient opaque, pulvérulent, et se change en bicarbonate $\text{AzH}^4\text{O}, 11\text{O}, 2\text{CO}^2$.

M. Il. Deville obtient ce dernier sel en faisant passer jusqu'à refus un courant d'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale. Ce bicarbonate se dépose en prismes droits à base rhombe.

On ne connaît pas le carbonate neutre à l'état isolé.

Il. Rose a décrit plusieurs carbonates de composition complexe qui ne paraissent être que des mélanges des carbonates précédents.

Le carbonate d'ammoniaque est employé pour rendre plus légère la pâte des pains de luxe et des pâtisseries (pains à café, biscuits, talmousses, etc.). Il rend plus sensible l'arome du tabac.

SULFATE D'AMMONIAQUE ($\text{AzH}^5, 11\text{O}, \text{SO}^5 = \text{AzH}^4\text{O}, \text{SO}^5$)

756. Préparation. — On obtient la plus grande quantité du sulfate d'ammoniaque employé dans l'industrie, en recevant dans l'acide sulfurique l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque, qui se dégagent quand on distille soit les eaux condensées dans l'épuration physique du gaz de l'éclairage, soit les eaux yannes provenant de la fermentation des urines. En y ajoutant un peu de chaux avant de les distiller, on augmente la quantité d'ammoniaque qui se dégage, parce qu'on détermine ainsi la décomposition du chlorhydrate et du sulphydrate qui s'y trouvaient

On peut encore obtenir du sulfate d'ammoniaque en traitant par le plâtre ou sulfate de chaux les eaux chargées de carbonate d'ammoniaque ; il se forme alors du carbonate de chaux insoluble et du sulfate d'ammoniaque, qui reste en dissolution. Cette liqueur concentrée laisse déposer des cristaux colorés par des matières organiques. On détruit ces matières étrangères par un grillage à l'air, et on fait recristalliser le sel.

757. Propriétés. — Le sulfate d'ammoniaque est un sel incolore, d'une saveur piquante; il cristallise en prismes droits à base rhombe ; il se dissout dans son poids d'eau bouillante et dans deux fois son poids d'eau froide. Soumis à l'action de la chaleur, il fond vers 150° pour se décomposer à une température plus élevée.

758. Applications. — Le sulfate d'ammoniaque est utilisé dans l'industrie pour la préparation de la dissolution du gaz ammoniac (201), pour celle du chlorhydrate (745), du carbonate (754) et de l'alun ammoniacal. Il entre dans la composition des engrais chimiques.

AZOTITE D'AMMONIAQUE

On le prépare en décomposant l'azotite de baryte par le sulfate d'ammoniaque et évaporant dans le vide sur la chaux. On l'obtient également en faisant arriver dans une éprouvette refroidie du bioxyde d'azote avec du gaz ammoniac et de l'oxygène. C'est un sel blanc, très déliquescent, détonant vers 66°, ou sous le choc du marteau ; sa dissolution s'altère plus vite que le sel sec (M. Berthelot).

AZOTATE D'AMMONIAQUE (AzH^4O, AzO^3)

759. Préparation. — On prépare l'azotate d'ammoniaque en neutralisant une dissolution d'ammoniaque par l'acide azotique étendu. Il cristallise par refroidissement de la dissolution concentrée.

760. Propriétés. — L'azotate d'ammoniaque (*nitrum flammans*) cristallise en prismes rhomboïdaux droits ; il a une saveur fraîche et piquante : il se dissout dans son poids d'eau en abaissant la température de 10° à — 15°. Il absorbe le gaz ammoniac sec et se liquéfie (M. Divers, M. Raoult). L'azotate d'ammoniaque ammoniacal forme plusieurs composés définis cristallisés et ayant une tension fixe de dissociation (M. L. Troost).

Soumis à l'influence de la chaleur, il fond un peu au-dessus de 160°, puis se décompose, vers 250°, en eau et protoxyde d'azote (172).

Projeté dans un creuset chauffé au rouge, il se décompose et brûle spontanément avec une flamme jaune : de là le nom de *nitre inflammable* qu'on lui donnait autrefois. — Ce sel est employé pour la préparation du protoxyde d'azote (172), et plus rarement, à cause de son prix élevé, pour produire un abaissement de température.

761. Phosphate d'ammoniaque. — On connaît plusieurs phos-

phates d'ammoniaque. Celui qui sert à préparer tous les autres et que l'on appelle phosphate neutre a pour formule $2\text{AzH}^4\text{O}, \text{H}\text{O}, \text{PhO}^5$.

On le prépare par l'action du carbonate d'ammoniaque sur le phosphate acide de chaux, obtenu en traitant les cendres d'os par l'acide sulfurique.

La solution de phosphate neutre d'ammoniaque, séparée par filtration du phosphate neutre de chaux précipité, donne, par évaporation, des cristaux appartenant au système du prisme oblique à base rhombe. Ces cristaux perdent de l'ammoniaque au contact de l'air. Ils se dissolvent dans 4 fois leur poids d'eau froide.

Leur dissolution abandonne à la température de l'ébullition la moitié de son ammoniaque, et laisse alors déposer par refroidissement des cristaux qui appartiennent au prisme droit à base carrée, et dont la formule est $\text{AzH}^4\text{O}, 2\text{H}\text{O}, \text{PhO}^5$.

Si, au contraire, on sature de gaz ammoniac la dissolution de phosphate neutre, on a le phosphate $3\text{AzH}^4\text{O}, \text{PhO}^5$.

Ce phosphate peu soluble est employé pour neutraliser l'alcalinité des sirops dans la fabrication du sucre.

Les divers phosphates d'ammoniaque, soumis à l'action de la chaleur, donnent d'abord un métaphosphate $\text{AzH}^4\text{O}, \text{PhO}^5$ et ensuite l'acide métaphosphorique $\text{PhO}^5, \text{H}\text{O}$.

762. Borate d'ammoniaque $\text{AzH}^4\text{O}, \text{BoO}^5 + 4\text{H}\text{O}$. — On obtient le borate d'ammoniaque en dissolvant l'acide borique dans de l'eau maintenue à 50° et contenant un excès d'ammoniaque; le sel cristallise par l'évaporation de la liqueur. Ce sel s'effleurit dans l'air sec; chauffé au rouge, il laisse dégager tout son gaz ammoniac. Les étoffes imprégnées de ce sel, puis exposées à la flamme d'une bougie, se carbonisent: l'eau et l'ammoniaque se dégagent, et l'acide borique entrant en fusion forme un vernis vitreux qui empêche l'inflammation¹.

763. Câ actères des sels ammoniacaux². — Les sels ammoniacaux sont isomorphes des sels de potasse. Comme ces derniers, ils ne précipitent ni par l'acide sulfhydrique, ni par les sulfures, ni par les carbonates alcalins. Ils forment avec le bichlorure de platine un précipité jaune.

On les distingue facilement des sels de potasse, parce que, chauffés avec un alcali fixe, ils dégagent du gaz ammoniac.

¹ Au lieu de borate d'ammoniaque on a proposé pour rendre les étoffes ininflammables une dissolution composée de : borax 55 grammes, sulfate de soude 50 grammes, acide borique 10 grammes, eau (avec ou sans amidon) 850 grammes.

² Chaleur dégrée dans la formation des sels ammoniacaux solides à l'aide du gaz ammoniac et de l'acide pris à l'état gazeux (M. Berthelot).

$\text{AzH}^3 + \text{HCl} = \text{AzH}^3, \text{HCl}$	dégage	$42,500^\circ$	$\text{AzH}^3 + \text{HCy} = \text{AzH}^3, \text{HCy}$	dégage	$20,500^\circ$.
$\text{AzH}^3 + \text{HBr} = \text{AzH}^3, \text{HBr}$	»	$45,600^\circ$	$\text{AzH}^3 + 2\text{HS} = \text{AzH}^3, 2\text{HS}$	»	$25,000^\circ$.
$\text{AzH}^3 + \text{Hlo} = \text{AzH}^3, \text{Hlo}$	»	$44,200^\circ$	$\text{AzH}^3 + \text{H}\text{O}, \text{AzO}^5 = \text{AzH}^3, \text{H}\text{O}, \text{AzO}^5$	»	$41,900^\circ$.

CHAPITRE VI

BARYUM. — STRONTIUM. — CALCIUM.

764. Métaux alcalino-terreux. — Ces trois métaux présentent entre eux de grandes analogies. Ils forment avec l'oxygène un protoxyde base énergique, et un bioxyde neutre. Ils donnent avec le chlore un seul chlorure qui absorbe de grandes quantités de gaz ammoniac. Leur protoxyde forme avec les acides carbonique, sulfurique, phosphorique et silicique, des sels insolubles dans l'eau¹.

Le baryum se rapproche des alcalis en ce que son carbonate est très-difficilement décomposable par la chaleur. Le carbonate de strontiane résiste moins bien, et enfin le carbonate de chaux se décompose facilement sous l'influence de la chaleur, comme le carbonate de magnésie.

Le carbonate de chaux est dimorphe : cristallisé en prismes droits à base rhombe (aragonite), il est isomorphe des carbonates de baryte et de strontiane ; cristallisé en rhomboédres (spath d'Islande), il est isomorphe du carbonate de magnésie et établit ainsi le passage des métaux alcalino-terreux au magnésium.

764 bis. Spectres des métaux alcalino-terreux. — Les métaux alcalino-terreux : baryum, strontium et calcium, présentent à l'analyse spectrale de très-beaux spectres caractéristiques.

Le *calcium* présente plusieurs raies orangées très-belles, une bande verte et une raie bleue.

Le *strontium* présente plusieurs raies rouges distinctes de celles du potassium et du lithium ; il contient de plus une raie orangée et une raie bleue.

Enfin, le spectre du *baryum* se compose d'une série de raies brillantes qui s'étendent depuis la raie C du spectre dans l'orangé jusqu'à la raie H ; les plus belles sont les raies vertes.

BARYUM (Ba = 68,5)

765. Extraction. — L'existence du baryum a été signalée en 1774 par Scheele. Il existe dans la nature à l'état de carbonate (withérite) et de sulfate (barytine) insolubles. Davy a décomposé la baryte par la pile en 1808, et isolé le baryum. M. Bunsen l'a obtenu en décomposant par la pile le chlorure de baryum. Ce métal a l'éclat de l'argent, il s'altère au contact de l'air.

¹ Chaleur dégagée dans la combinaison du calcium ou strontium avec les métalloïdes :
Ca + O dégage 65,700° Ca + Cl dégage 84,800° Ca + Br dégage 75,600° Ca + I dégage 59,100°
St + O — 65,900° St + Cl — 92,500° St + Br — 83,500° St + I — 67,000°

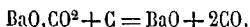
BARYTE ($\text{BaO} = 76,5$)

766. Préparation. — 1° On prépare la baryte anhydre par la calcination de l'azotate de baryte dans une cornue de porcelaine; il se dégage de l'acide hypoazotique et de l'oxygène :



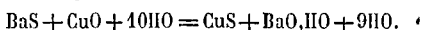
La baryte anhydre reste en masse spongieuse; on brise la cornue et on en conserve le contenu dans des flacons bien bouchés.

2° La baryte hydratée s'obtient par le procédé suivant, dû à MM. Dubrunfaut et Leplay. On fait un mélange intime de 100 parties de carbonate de baryte naturel ou artificiel, avec 15 parties de charbon de bois, et on chauffe la masse dans des cornues, ou sur la sole d'un four à réverbère, en ayant soin d'y maintenir une atmosphère réductrice. Il se dégage de l'oxyde de carbone :



Quand la réaction est terminée, on jette la matière pulvérulente dans de l'eau bouillante, on laisse déposer les matières insolubles, puis on filtre et on laisse refroidir. L'hydrate de baryte cristallisé $\text{BaO}, \text{HO}, + 9\text{HO}$ se dépose par refroidissement, parce qu'il est beaucoup moins soluble à froid qu'à chaud. L'hydrate se dissout en effet dans 2 fois son poids d'eau bouillante et dans 20 fois son poids d'eau froide.

On peut aussi obtenir l'hydrate de baryte en faisant bouillir du sulfure de baryum avec de l'oxyde de cuivre.



On le prépare encore en mêlant deux dissolutions concentrées et chaudes de chlorure de baryum et de soude caustique; l'hydrate de baryte se dépose par refroidissement.

767. Propriétés. — La baryte anhydre a l'aspect d'une masse spongieuse, friable, de couleur grisâtre. Sa densité est égale à 4. Sa saveur est âcre et urineuse. Elle ne fond qu'aux températures les plus élevées.

Elle est indécomposable par la chaleur. Elle absorbe peu à peu l'humidité et l'acide carbonique de l'air, et tombe en poussière.

Son action sur l'eau est telle, que, lorsqu'on verse quelques gouttes d'eau sur de la baryte anhydre, on entend un bruit analogue à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau. Il se forme dans ce cas un hydrate BaO, HO indécomposable par la chaleur. Si l'on ajoute une plus grande quantité d'eau bouillante, on obtient une dissolution qui laisse déposer par refroidissement des cristaux lamellaires d'hydrate $\text{BaO}, \text{HO} + 9\text{HO}$.

Cet hydrate une fois formé peut perdre sous l'influence de la chaleur 9 équiv. d'eau, mais il garde toujours le dernier.

La dissolution de baryte, ou *eau de baryte*, est alcaline; elle absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air, en formant un carbonate blanc

insoluble ; il faut la conserver dans des flacons pleins et bien bouchés.

La baryte est une base énergique ; si l'on verse quelques gouttes d'acide sulfurique concentré sur de la baryte anhydre, on voit celle-ci devenir incandescente.

Chauffée au rouge sombre dans un courant d'oxygène, la baryte absorbe ce gaz avec dégagement de chaleur et se transforme en bioxyde BaO^2 .

Chauffée dans la vapeur de soufre ou de phosphore, elle donne un mélange de sulfure et de sulfate, ou de phosphure et de phosphate.

BIOXYDE DE BARYUM (BaO^2)

768. Préparation. — On prépare le bioxyde de baryum en faisant passer sur de la baryte, chauffée au rouge sombre, dans un tube de porcelaine, un courant d'air dépouillé d'acide carbonique. L'absorption de l'oxygène est complète, surtout si l'air est un peu humide (Boussingault). L'expérience est terminée quand l'air sort tel qu'il était entré.

769. Propriétés. — Le bioxyde de baryum est en masse spongieuse comme la baryte. Il se distingue de ce dernier corps en ce que, mis en contact avec l'eau, il se délite sans dégagement de chaleur. M. Boussingault a constaté qu'au rouge sombre le bioxyde de baryum a une tension de dissociation sensible et peut par suite perdre la moitié de son oxygène à

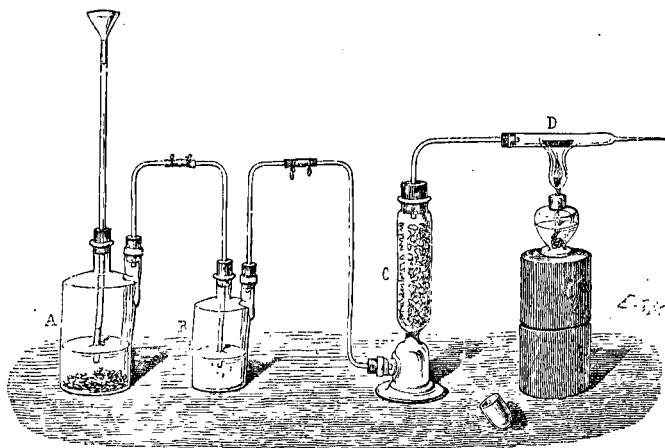


Fig. 504. — Réduction du bioxyde de baryum par l'hydrogène.

cette température, si on fait le vide. Au rouge vif il a une tension de dissociation supérieure à la pression atmosphérique, il abandonnera donc la moitié de son oxygène sans qu'on ait besoin de faire le vide. Cette propriété a été utilisée pour préparer l'oxygène (51).

Légèrement chauffé dans un tube de verre D, garni intérieurement

de lames de mica (*fig.* 304), le bioxyde de baryum est réduit avec une lumière verte éblouissante par un courant de gaz hydrogène sec.

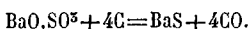
Traité par l'acide sulfurique à une température inférieure à 75°, le bioxyde de baryum donne de l'oxygène ozonisé (53, 4°).

Quand on verse du bioxyde de baryum pulvérisé et humecté d'eau dans de l'acide chlorhydrique étendu et entouré de glace, il ne se dégage pas de gaz ; l'oxygène déplacé s'unit à l'eau pour former le bioxyde d'hydrogène ou eau oxygénée (97).

L'hydrate de bioxyde de baryum $BaO^2 + 7HO$ se décompose peu à peu spontanément.

SULFURE DE BARYUM (BaS)

770. Préparation. — On chauffe au rouge un mélange intime de charbon et de sulfate de baryte naturel pulvérisé :



Le sulfure de baryum ainsi obtenu reste mélangé avec l'excès de charbon et un peu de sulfate non composé. Si on traite la masse par l'eau bouillante, le sulfure se dissout et donne, par refroidissement, du sulfhydrate de sulfure de baryum mêlé d'hydrate :



Cette dissolution de sulfure de baryum peut servir à préparer tous les composés barytiques. En effet, mise en ébullition avec l'oxyde de cuivre (366), elle donne l'hydrate de baryte. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle donne le chlorure de baryum ; traitée par l'acide azotique étendu, elle donne l'azotate de baryte.

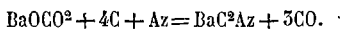
CHLORURE DE BARYUM

771. Propriétés. — Le chlorure de baryum se présente sous forme de petites lamelles rhomboïdales dont la composition est représentée par la formule $BaCl + 2HO$. Il a une saveur piquante. 100 grammes d'eau dissolvent 43^{gr}, 5 de chlorure à 15°, et 70 grammes à 104°. Soumis à l'influence de la chaleur, il perd ses deux équivalents d'eau ; chauffé au rouge, il fond sans se décomposer.

Dans les laboratoires, on emploie le chlorure de baryum comme réactif de l'acide sulfurique (772) et des sulfates.

CYANURE DE BARYUM

771 bis. Préparation. — Usages. — MM. Marguerite et de Sourdeval ont produit le cyanure de baryum en faisant passer un courant d'azote (air dépouillé d'oxygène par son passage sur du charbon) dans un tube de porcelaine chauffé, et contenant un mélange de carbonate de baryte et de charbon :



Ce cyanure de baryum chauffé entre 300° et 400° dans un tube de porcelaine où l'on fait passer un courant de vapeur d'eau donne de l'hydrate de baryte, de l'oxyde de carbone et de l'ammoniaque :



Ces propriétés permettent de former avec l'azote de l'air des cyanures ou de l'ammoniaque.

SULFATE DE BARYTE (BaO, SO^5)

772. État naturel. — Préparation. — Le sulfate de baryte naturel (barytine) est très-répandu dans les filons, où il accompagne fréquemment le quartz. Sa densité est environ 4, 5.

On prépare le sulfate de baryte artificiel en traitant la dissolution de chlorure de baryum par l'acide sulfurique étendu ; il se précipite alors à l'état de poudre amorphe. Ce sel est insoluble dans l'eau et dans les acides, sauf dans l'acide sulfurique concentré.

Chauffé avec du charbon, il donne du sulfure de baryum.

On utilise dans les laboratoires l'insolubilité du sulfate de baryte pour reconnaître la présence de l'acide sulfurique dans une dissolution.

Depuis quelques années, on emploie le sulfate de baryte artificiel, sous le nom de *blanc fixe*, dans la peinture à l'huile et pour la fabrication des papiers de tenture.

AZOTATE DE BARYTE (BaO, AzO^5)

773. Préparation. — On le prépare en traitant par l'acide azotique étendu le carbonate de baryte ou le sulfure de baryum. On l'obtient aussi en mêlant des dissolutions concentrées et chaudes d'azotate de soude et de chlorure de baryum. L'azotate de baryte cristallise par refroidissement en octaèdres réguliers. Il est employé en pyrotechnie.

774. Caractères des sels de baryte. — Les sels solubles de baryte donnent, avec l'acide sulfurique, même dans les liqueurs étendues, un précipité blanc, insoluble dans les acides ; ils colorent les flammes en vert.

STRONTIUM (St=44)

775. Propriétés. — Le strontium existe dans la nature à l'état de carbonate (strontianite) et de sulfate (célestine), tous deux insolubles dans l'eau. Il a été isolé par Davy en 1808, puis obtenu par MM. Bunsen et Matthiessen, en décomposant le chlorure de strontium par la pile.

C'est un métal jaune dont la densité est 2,5. Il décompose l'eau à froid et s'oxyde à l'air.

Les composés du strontium présentent de grandes analogies avec les sels

correspondants de la baryte. L'azotate de strontiane est soluble dans l'alcool, il colore les flammes en rouge; on l'emploie en pyrotechnie.

CALCIUM (Ca=20)

776. Préparation. — Le calcium a été isolé par Davy en 1808; depuis il a été obtenu par MM. Bunsen et Matthiessen, en décomposant par la pile le chlorure de calcium fondu. MM. Liès Bodard et Jobin l'ont préparé en décomposant dans un creuset de fer chauffé au rouge de l'iodure de calcium par le sodium.

Le calcium est un métal blanc jaunâtre, doué d'un grand éclat. Il ne s'altère que très-lentement dans l'air sec, mais il se ternit très-rapidement dans l'air humide. Il brûle avec une flamme blanche très-brillante.

CHAUX (CaO=28)

777. Préparation. — La chaux se trouve dans la nature à l'état de carbonate (craie, marbre, etc.), à l'état de sulfate (gypse, pierre à plâtre), enfin à l'état de phosphate et de silicate. — On prépare la chaux dans l'industrie en décomposant le carbonate de chaux (craie, pierre à chaux), dans des fours appelés fours à chaux que nous décrirons au § 780.

Dans les laboratoires, on obtient la chaux en calcinant du marbre blanc au rouge clair dans un creuset de terre.

La chaux ainsi obtenue n'est pas complètement pure; elle contient toujours des traces d'alumine, de magnésie et même de potasse, qui existaient dans les marbres employés. Pour avoir de la chaux parfaitement pure, on calcine l'azotate de chaux purifié.

778. Propriétés. — La chaux est blanche, amorphe. Sa densité est 3,3. Elle est infusible aux températures les plus élevées que nous puissions produire. Elle est indécomposable par la chaleur.

La chaux est très-caustique; quand on verse un peu d'eau sur des fragments de chaux anhydre, le liquide est d'abord absorbé sans aucun autre phénomène apparent; mais bientôt la chaux s'échauffe et réduit en vapeur une partie de l'eau qui avait pénétré dans ses pores; en même temps elle se gonfle, se fendille et tombe en poussière. Le produit ainsi obtenu est de l'hydrate de chaux $\text{CaO}, \text{H}_2\text{O}$. — La chaleur dégagée dans cette hydratation ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ dégage $7,500^\circ$) est capable d'élever à 300° la température d'un corps plongé dans sa masse.

Cette chaux hydratée est communément appelée *chaux éteinte*; la chaux anhydre est désignée sous le nom de *chaux vive*. L'hydrate de chaux cristallise en prismes aplatis dont la densité est 2,239.

En délayant la chaux éteinte dans une petite quantité d'eau, on obtient une bouillie blanche qui a reçu le nom de *lait de chaux*.

Si on ajoute au lait de chaux une plus grande quantité d'eau, et qu'après avoir agité le mélange on le laisse reposer, on obtient au-dessus de la

chaux déposée une liqueur limpide qui contient de l'hydrate de chaux en dissolution ; c'est ce qu'on appelle l'eau de chaux.

1 litre d'eau à 0° dissout 1^{er},585 de chaux ; à 15° il en dissout 1^{er},503 ; à 100° il n'en dissout que 0^{er},578 (A. Lamy).

L'eau de chaux ramène au bleu le papier de tournesol rougi par un acide. — Elle absorbe facilement l'acide carbonique de l'air et se recouvre d'une pellicule blanche de carbonate de chaux cristallisé : aussi doit-on la conserver dans des flacons pleins et bien bouchés.

La chaux vive, exposée à l'air, en absorbe peu la vapeur d'eau et l'acide carbonique : elle se change alors en hydrate et en carbonate de chaux ; elle tombe en poussière ; on dit qu'elle se *délite*.

La chaux hydratée perd son eau par la calcination.

779. Applications. — La chaux est employée dans les laboratoires pour la fabrication de la potasse et de la soude caustique (642). Elle sert aussi à la préparation du gaz ammoniac (200) et à celle du chlorure de chaux (808). Ses principales applications industrielles vont être indiquées.

CHAUX.—MORTIERS.

780. Cuisson de la chaux. — Toutes les variétés de calcaires naturels peuvent servir à la fabrication de la chaux. La décomposition du calcaire par la chaleur se fait dans des fours qui, suivant leur installation, ont une marche intermittente ou continue.

1° FOURS INTERMITTENTS. — Ils ont la forme d'une cuve ovoïde (fig. 305) dont les parois sont garnies de briques réfractaires. Ils ont de 3 à 4 mètres de hauteur. Pour charger le four, on fait d'abord une voûte avec de gros fragments de calcaire, puis on achève de remplir la cuve avec des morceaux de moins en moins gros, mais laissant toujours entre eux des interstices par lesquels les gaz pourront se dégager librement. Quand le four est ainsi rempli, on allume sous la voûte un feu de bourrée ou de petit bois ; on chauffe d'abord modérément, puis on élève la température au rouge vif, et on maintient cette température, jusqu'à ce que la flamme sorte au haut du four sans être accompagnée de fumée. La chaleur détermine la dissociation du carbonate, mais comme le gaz acide carbonique est entraîné à mesure qu'il se produit, la tension de dissociation (25) ne peut s'établir et la décomposition continue et s'achève. La décomposition est facilitée par le dégagement des gaz du foyer et de la vapeur d'eau provenant des pierres employées avant qu'elles aient pu perdre leur *humidité de carrière*. Quand la cuisson est achevée, on retire la chaux par les ouvertures placées à la partie inférieure, et on l'introduit dans des tonnes que l'on ferme aussitôt.

2° FOURS COULANTS. — Les fours intermittents sont aujourd'hui généralement remplacés par les fours à calcination continue, ou *fours coulant*.

(fig. 306). Ils sont formés de deux cônes réunis par leur base; on leur donne 8 à 10 mètres de hauteur. La chaleur est fournie par un foyer latéral où l'on peut brûler du bois, de la houille ou de la tourbe. La flamme et les produits de la combustion entrent dans le four par trois

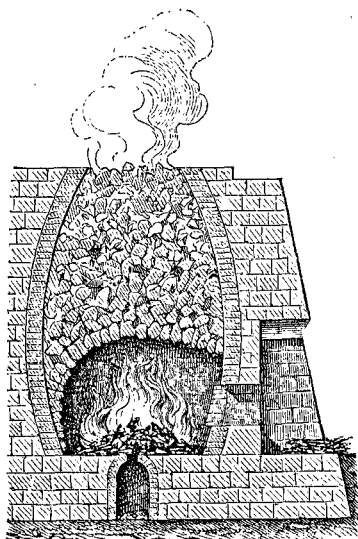


Fig. 305. — Four intermittent.

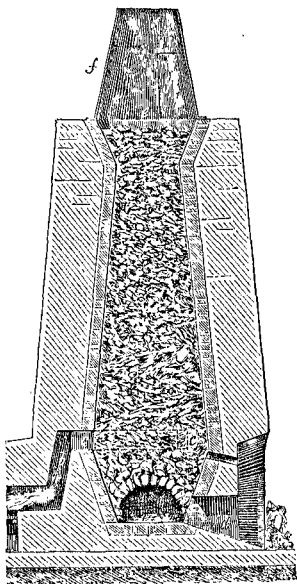


Fig. 506. — Four coulant.

ouvertures *c*, équidistantes l'une de l'autre, sur un même plan horizontal; l'ouverture *d*, située au bas du four, sert à retirer la chaux cuite.

Après avoir formé une voûte avec de gros morceaux de calcaire, on achève de remplir le four avec des fragments moindres; puis, pour *mettre en train*, on fait sous la voûte un feu de broussailles, que l'on entretient de manière à chauffer au rouge tout le calcaire qui se trouve au-dessous des ouvertures *c*. Dès que ce résultat est atteint, on ne chauffe plus que par le foyer latéral. — Toutes les douze heures on retire la chaux qui se trouve au bas du four et on charge par le haut. — La chaux ainsi obtenue a subi une cuisson plus régulière que dans les fours intermittents.

781. Variétés de chaux. — La pureté des calcaires soumis à la cuisson influe nécessairement sur celle de la chaux que l'on obtient. Les calcaires naturels contenant presque toujours de l'argile, avec de l'oxyde de fer et du carbonate de magnésie, les propriétés de la chaux varieront avec les proportions de ces substances étrangères. On distingue, d'après leurs caractères, les chaux en *chaux ordinaires* ou *aériennes*, *chaux hydrauliques* et *ciments*.

CHAUX ORDINAIRES OU AÉRIENNES. — On appelle chaux aériennes celles que l'on emploie dans les constructions ordinaires, par opposition aux chaux qui doivent être employées dans les constructions hydrauliques. Elles se subdivisent en *chaux grasses* et en *chaux maigres*.

La *chaux grasse* provient de la calcination des calcaires à peu près purs. Elle est blanche; en *s'éteignant* elle produit un grand dégagement de chaleur et augmente beaucoup de volume (2 fois à 2 fois et demie); on dit alors qu'elle *foisonne*. — Elle est douce et onctueuse au toucher; elle forme avec l'eau une pâte liante et grasse.

La *chaux maigre* provient des calcaires impurs contenant un peu de magnésie, d'oxyde de fer et d'argile. Elle est grise; en *s'éteignant*, elle dégage peu de chaleur et augmente à peine de volume. — Elle forme avec l'eau une pâte courte et peu liante.

CHAUX HYDRAULIQUES. — On appelle chaux hydrauliques des chaux qui font *prise* sous l'eau; elles se solidifient au bout de quelques jours et acquièrent peu à peu une très-grande dureté; un choc violent les brise en éclats à cassure écailleuse. Elles sont jaunes; en *s'éteignant*, elles s'échauffent très-peu et n'augmentent guère de volume. Elles forment avec l'eau une pâte courte qui durcit à peine à l'air. Ces chaux résultent de la calcination d'un calcaire contenant de 10 à 50 pour 100 d'argile. Entre ces limites la chaux est d'autant plus hydraulique, c'est-à-dire durcit d'autant plus vite, qu'elle contient plus d'argile.

Vicat a montré qu'on peut faire de la chaux hydraulique en calcinant un mélange de craie et d'argile : 4 parties de craie de Meudon, par exemple, avec 1 partie d'argile de Vanves.

782. Ciment. — On appelle ciment une variété de chaux qui, mélangée à l'eau, se solidifie en quelques instants, soit à l'air, soit sous l'eau. Le ciment peut être *gâché* et appliqué comme le plâtre. Il s'obtient par la calcination de calcaires qui contiennent de 50 à 60 pour 100 d'argile. On trouve ces calcaires en Angleterre, dans les comtés de Somerset et de Clamorgan; en France, on les rencontre près de Boulogne-sur-Mer, à Pouilly (Côte-d'Or) et à Vassy (Haute-Marne). — On peut d'ailleurs, ainsi que l'a démontré Vicat, obtenir des ciments artificiels en cuisant convenablement un carbonate de chaux auquel on a mêlé 40 pour cent d'argile. — Ils sont précieux pour la maçonnerie des fondations des caves, etc.

783. Mortiers. — On appelle mortiers les substances destinées à unir entre eux et à souder pour ainsi dire les matériaux de construction. Ils durcissent avec le temps et contractent une forte adhérence pour les pierres avec lesquelles ils sont en contact. On distingue les *mortiers ordinaires* et les *mortiers hydrauliques*.

MORTIERS ORDINAIRES. — Ce sont des mélanges de chaux éteinte et de sable; ils durcissent lentement au contact de l'air, et acquièrent une très-grande dureté, mais il résistent mal à l'action prolongée de l'eau. Les

mortiers à chaux grasse acquièrent plus de solidité et résistent mieux à l'action de l'eau que les mortiers à chaux maigre.

MORTIERS HYDRAULIQUES. — Les mortiers hydrauliques durcissent sous l'eau ; ils sont constamment employés dans la construction des canaux, des ponts, etc. Ils résultent du mélange de chaux hydraulique et de sable, ou du mélange de chaux grasse et de matières argileuses *cuites*, telles que tuiles, poteries, briques pilées ou roches volcaniques, comme les *pouzzolanes* (argile poreuse d'origine volcanique). C'est de cette roche, très-abondante près du Vésuve, aux environs de Pouzzoles, que se servaient les Romains pour former les mortiers qui ont résisté depuis des siècles.

784. Bétons. — Le béton est formé par un mélange de matériaux hydrauliques, avec des cailloux ou de petites pierres anguleuses.

Le béton fabriqué sur place et appliqué en couches superposées sur un terrain humide s'y solidifie et forme un sol imperméable, sur lequel on peut établir des fondations. On emploie le béton pour poser les piles des ponts, et pour faire de gros blocs de pierres factices employées dans la construction des digues à la mer.

785. Théorie de la solidification des chaux et des mortiers.

— Les mortiers aériens acquièrent peu à peu une très-grande dureté, parce que l'acide carbonique de l'air transforme lentement leur chaux hydratée en carbonate insoluble, qui contracte une grande adhérence pour les grains de sable, dont le rôle est ici purement physique. — La chaux ne peut pas être employée seule pour réunir les pierres d'un édifice, parce qu'en se solidifiant elle subit un retrait qui laisse un vide entre ses différentes parties. Le sable fait disparaître cet inconvénient et détermine une adhérence parfaite entre le mortier et les matériaux qu'il sert à réunir. La transformation en carbonate ne s'effectue que dans les parties où l'air peut avoir accès ; on constate en effet que les portions du mortier qui sont enfouies dans l'épaisseur des murailles y restent, pendant des années, aussi molles qu'au moment où on les a employées.

Il est important, d'après cela, que la dessiccation ne se fasse que très-lentement, afin que l'acide carbonique puisse agir à une plus grande profondeur et donner une plus grande adhérence aux matériaux.

La solidification de la chaux et des mortiers hydrauliques est due à une cause toute différente, ainsi que l'a reconnu Vicat, dont les travaux ont permis de reproduire à volonté des chaux et des mortiers remplissant les conditions nécessaires pour des constructions déterminées.

L'argile qui existe à l'état de division extrême dans les chaux et les mortiers hydrauliques a été privée d'eau par la calcination en même temps que le calcaire perdait de l'acide carbonique et se changeait en chaux vive. Au contact de l'eau et de la chaux, elle tend non-seulement à s'hydrater, mais à s'emparer de la chaux pour former un silicate double d'alumine et de chaux, ou un silicate de chaux et un aluminate

de chaux, composés insolubles, et acquérant une grande dureté.

On comprend, d'après cela, pourquoi on peut faire des chaux hydrauliques en calcinant un mélange intime d'argile et de calcaire, et des mortiers hydrauliques en mêlant de la chaux grasse avec des argiles cuites ou des roches volcaniques bien pulvérisées.

CHLORURE DE CALCIUM (CaCl=55,5)

786. Préparation. — Propriétés. — Ce corps s'obtient lorsqu'on prépare de l'acide carbonique par le marbre et l'acide chlorhydrique.

La dissolution de chlorure de calcium ainsi obtenue et concentrée par la chaleur laisse déposer, en se refroidissant, des rhomboédres dont la composition est représentée par la formule $\text{CaCl} + 6\text{HO}$. Ils sont déliquescents, et produisent, en se dissolvant, un abaissement de température.

Avec 2^p de neige et 3^p de chlorure de calcium cristallisé, on obtient un abaissement de température de 0° à -45°. Soumis à l'influence de la chaleur, le chlorure ($\text{CaCl} + 6\text{HO}$) fond dans son eau de cristallisation. Si on continue à chauffer, il perd, vers 200°, 4 équivalents d'eau, et se solidifie en une masse poreuse très-avide d'eau, et que l'on emploie pour dessécher les gaz. Si on chauffe encore davantage, le chlorure perd au rouge ses deux derniers équivalents d'eau; il subit ensuite la fusion ignée, et si on le coule sur une surface plane, il se solidifie en plaques blanches à cassure cristalline. Le chlorure fondu est encore plus avide d'eau que le chlorure calciné à 200°: aussi est-il plus propre à dessécher les gaz. Au contact de l'eau, il se dissout avec élévation de température. CaCl dégage 14,000 calories en se combinant avec AzII^2 ; 24,320 calories en se combinant avec 2AzII^3 et 44,000 calories en se combinant avec 4AzII^5 (M. Isambert).

787. Fluorure de calcium (CaF). — Ce corps, appelé aussi *spath fluor* et *fluorine*, se rencontre abondamment dans les filons avec les minerais de plomb, de zinc, d'étain, etc. Il est cristallisé en cubes présentant quelquefois les facettes conduisant à l'octaèdre régulier. Il est rarement incolore; le plus souvent il est coloré en jaune, en vert ou en violet. Sa densité est 3,1. Il devient phosphorescent sous l'influence de la chaleur. Il fond au rouge vif. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides fluorhydrique ou chlorhydrique concentrés.

Il sert à préparer l'acide fluorhydrique, et les fluorures de bore et de silicium. On l'emploie comme fondant dans les opérations métallurgiques.

CARBONATE DE CHAUX (CaO,CO²)

788. État naturel. — Le carbonate de chaux est le composé le plus répandu dans la nature; il se présente sous des aspects très-variés: tantôt cristallisé, comme dans le spath d'Islande et l'aragonite; tantôt amorphe, comme dans la craie et les divers calcaires.

A l'état cristallin, il peut affecter deux formes incompatibles; le

rhomboèdre et le *prisme droit à base rectangle*. Sous la première il est isomorphe des carbonates de magnésie, de zinc et de fer, sous la deuxième il est isomorphe des carbonates de baryte et de strontiane.

789. Spath d'Islande. — Le carbonate de chaux *rhomboédrique* est appelé *spath d'Islande*; il est transparent et incolore. Des facettes de modification peuvent lui donner toutes les formes dérivées du prisme à base hexagonale, mais un clivage toujours facile, suivant trois directions constantes, ramène à la forme type.

790. Aragonite. — Le carbonate de chaux *prismatique* est connu sous le nom d'*aragonite*; il est compacte et d'un blanc laiteux. Sa densité est 2,9. Celle du spath d'Islande est de 2,7. L'aragonite, chauffée au rouge sombre, se désagrège en un très-grand nombre de rhomboèdres.

Une dissolution d'acide carbonique à laquelle on ajoute de la chaux jusqu'à ce qu'il se forme un commencement de précipité dépose, au bout de vingt-quatre heures, des cristaux rhomboédriques.

On reproduit artificiellement le carbonate de chaux sous l'une ou l'autre forme : les sels solubles de chaux, précipités de leur dissolution à froid par un carbonate alcalin, donnent des rhomboèdres; précipités à la température de 100°, ils donnent des prismes droits à base rectangle, comme l'a observé M. Gustave Rose.

791. Calcaire saccharoïde. — Marbre blanc. — Le marbre blanc, *marbre statuaire*, est du carbonate de chaux en masses formées de grains cristallins, brillants comme le sucre; il est d'un beau blanc ou à peine coloré, demi-transparent. Sa structure paraît être le résultat de modifications moléculaires éprouvées par des calcaires amorphes sous l'influence d'une température élevée.

792. Calcaires compactes. — Marbres de couleur. — Les marbres de couleur, destinés à la décoration, sont des calcaires en masses compactes sans indice de cristallisation. On en trouve dans presque toutes les chaînes de montagne, en Italie, en France, en Belgique, etc.

793. Pierres lithographiques. — Certains calcaires, très-denses, et susceptibles d'un beau poli, servent pour la *lithographie*. On dessine sur ces pierres, avec un crayon gras, les caractères que l'on veut reproduire sur le papier, on mouille ensuite la pierre et on passe le rouleau à encre grasse qui n'adhère que sur les caractères gras.

794. Calcaires. — Les calcaires amorphes forment la plus grande partie des terrains de sédiment; ils sont constitués par les débris de test d'animaux qui vivaient au fond des eaux. Partout où on les rencontre, à la surface du sol, ou à une petite profondeur, on les emploie comme pierre à bâtir; on les nomme pierres de taille lorsqu'elles sont en gros blocs, et moellons quand elles sont en fragments irréguliers de 20 à 25 centimètres de côté. Les calcaires durs sont siliceux, les calcaires tendres ont un tissu lâche à grains grossiers. Tel est le *calcaire grossier* des environs de Paris (Vaugirard, Issy).

795. Craie. — La craie est un calcaire blanc, très-friable, à grains extrêmement fins, constitués par les débris d'animaux microscopiques : c'est avec elle qu'on prépare le *blanc de Meudon* ou *blanc d'Espagne*, employé pour nettoyer les métaux et le verre et pour les peintures à la colle, dites peintures à la détrempe.

Les os des animaux, la coquille des œufs des oiseaux, contiennent également du carbonate de chaux amorphe comme la craie et tous les calcaires sécrétés dans le tissu organique.

796. Propriétés. — Chauffé en vase clos de manière à empêcher le dégagement de l'acide carbonique, le carbonate de chaux se dissocie (H. Debray); la tension du gaz mis en liberté atteint une valeur invariable à une température donnée et croissant avec la température (25).

Quand la calcination a lieu à l'air libre, l'acide carbonique se dégage à mesure qu'il se produit; la tension de dissociation ne pouvant s'établir, la décomposition continue et se complète (780).

Si au contraire la calcination est faite dans un canon de fusil hermétiquement fermé par un bouchon à vis et si on élève beaucoup la température, la pression exercée par le gaz limite la décomposition; le carbonate non décomposé fond et prend, en se refroidissant, la texture cristalline du marbre. Cette expérience, due à Haies, a conduit à l'explication de la formation des marbres dans la nature.

Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique, le carbonate de chaux, quel que soit son aspect, donne de l'acide carbonique, et une dissolution où il est facile de constater la présence de la chaux.

Le carbonate de chaux est insoluble dans l'eau pure, mais il se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique. Toutes les eaux courantes contiennent un peu de carbonate de chaux, dissous par l'acide carbonique.

Certaines sources, très-riches en acide carbonique libre, tiennent en dissolution une si grande quantité de carbonate de chaux, qu'en arrivant au contact de l'air, où elles perdent de l'acide libre, elles laissent déposer une partie de ce carbonate, qui incruste alors tous les corps avec lesquels il se trouve en contact. Des objets exposés pendant quelques jours à l'action de ces eaux se trouvent recouverts d'une couche calcaire. Ces sources sont appelées *pétrifiantes*: telle est la source de Saint-Allyre, près de Clermont, et celle de Saint-Philippe, en Toscane.

Les *tufs*, les *travertins*, paraissent avoir été déposés de même par des eaux très-chargées de carbonate de chaux grâce à l'acide carbonique.

Un phénomène semblable donne naissance aux stalactites et aux stalagmites que l'on rencontre dans certaines grottes.

Les eaux, après s'être infiltrées lentement à travers les terrains placés au-dessus de la grotte, viennent y suinter goutte à goutte; ces gouttes restant pendant un certain temps suspendues à la voûte perdent de l'acide carbonique et déposent une partie de leur carbonate de chaux qui forme un anneau. De nouvelles gouttes, arrivant successivement, pro-

longent cet anneau et en font un cylindre creux à l'intérieur, pendant que d'autres gouttes, s'évaporant à la surface extérieure de ce cylindre, augmentent son diamètre et constituent peu à peu le cône renversé que l'on appelle *stalactite* (fig. 307). L'eau qui tombe sur le sol dépose, en

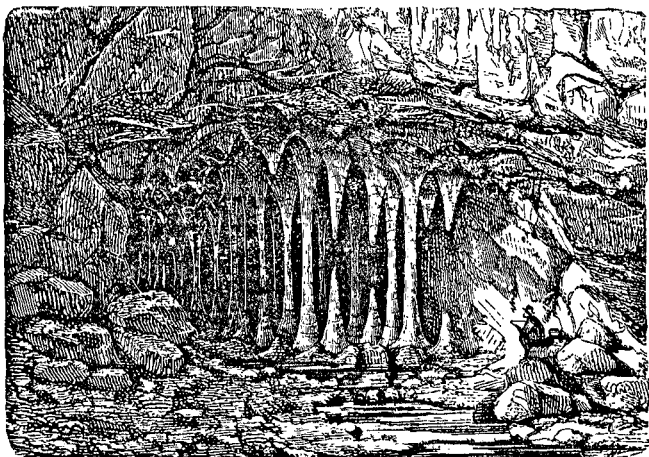


Fig. 307. — Grotte avec stalactites et stalagmites.

achevant de s'évaporer, le reste de son carbonate de chaux, et forme un autre cône droit appelé *stalagmite*. Ces deux cônes peuvent, se rejoindre et constituer les colonnes que l'on admire dans les grottes d'Anaparas, etc.

797. Albatre calcaire. — L'albatre est un carbonate de chaux translucide, à texture cristalline, constitué par les stalactites. On le taille de manière à en faire des coupes et des vases d'ornement.

798. Usages. — Les calcaires sont généralement employés pour la construction. Ceux qui sont susceptibles de poli peuvent servir de pierres lithographiques. Le marbre sert pour ornement. La craie est constamment utilisée pour polir les métaux.

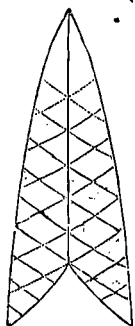


Fig. 308. — Gypse en fer de lance.

SULFATE DE CHAUX ($\text{CaO}, \text{SO}^3 + 2\text{H}_2\text{O}$)

799. État naturel. — Le sulfate de chaux hydraté ou gypse est très-abondant dans la nature. On le rencontre en amas considérables dans le voisinage du sel gemme, dans les couches du trias, ou dans les terrains tertiaires des environs de Paris (Montmartre, Pantin, Belleville). Le gypse cristallise en prismes obliques à base rhombe, il se présente quelquefois en cristaux groupés, sous la forme de fer de lance (fig. 308), ou de lentilles plus ou moins aplaties. Ces cristaux sont assez

tendres pour être rayés par l'ongle; on peut les cliver en lames minces, incolores et transparentes. Le plus souvent le gypse est en masses compactes, de couleur blanc jaunâtre, à texture saccharoïde, formées par l'enchevêtrement de petits cristaux microscopiques. Il constitue alors la *Pierre à plâtre*. Les variétés les plus pures forment l'albâtre gypseux, plus tendre que l'albâtre calcaire et ne faisant pas, comme ce dernier, effervescence avec les acides.

Indépendamment du gypse, qui contient environ 21 pour 100 d'eau, on trouve dans les terrains anciens un sulfate de chaux anhydre CaO, SO_2 , que l'on désigne sous les noms d'*anhydrite* ou de *karsténite*.

800 Propriétés. — Le sulfate de chaux est blanc, insipide, très-peu soluble dans l'eau. Le gypse présente un maximum de solubilité vers 35° (Poggiale). M. Marignac a trouvé que :

1 litre d'eau à	0°	dissout	1 ^{sr} .90	de sulfate de chaux anhydre.
—	à 38°	—	2 ^{sr} .14	—
—	à 99°	—	1 ^{sr} .75	—

Les eaux qui contiennent du sulfate de chaux en dissolution sont appelées *eaux séléniteuses*; elles sont (92) indigestes, impropres au savonnage et à la cuisson des légumes; elles produisent dans les chaudières des dépôts très-adhérents, qui incrustent les parois et empêchent la chaleur du foyer de pénétrer jusqu'à l'eau à vaporiser.

Chauffé entre 115° et 130°, le gypse perd ses deux équivalents d'eau et devient anhydre¹. Si la température n'a pas dépassé 150°, le sulfate anhydre reprend rapidement son eau de cristallisation, en dégageant une grande quantité de chaleur. Si on a chauffé jusqu'à 160°, il reprend encore son eau, mais très-lentement. Il ne s'hydrate plus quand il a été chauffé au rouge cerise. Chauffé au rouge blanc, il fond et donne par refroidissement une masse cristalline.

Le gypse contient toujours des sels ammoniacaux (M. Dieulafait).

801. Applications. — Plâtre. — Le plâtre employé dans les constructions est du gypse privé de son eau par la calcination.

Pour préparer le plâtre, on chauffe la pierre à plâtre dans des fours appelés *fours à plâtre*, établis à l'entrée des carrières de gypse.

On construit avec de grosses pierres à plâtre (*plâtre cru*) des espèces de petites voûtes, semblables aux arches d'un pont, et sur elles on charge d'autres pierres, de manière que les plus grosses, celles qui laissent entre elles le plus d'interstices, soient à la partie inférieure; on place au-dessus les fragments plus petits, puis les poussières (fig. 309). Des feux de fagots ou de broussailles allumés sous les voûtes élèvent peu à peu la température, et amènent la dessiccation du plâtre. On conduit

¹ Les cristaux en fer de lance transparents deviennent blancs, opaques, en perdant de l'eau, et se divisent en minces feuilletés. Si on les chauffe dans la flamme d'une lampe à alcool, et si on les porte ensuite rapidement sous un verre froid, on voit celui-ci se recouvrir d'une buée sur la surface froide du verre provenant de la condensation de la vapeur dégagée par le sulfate.

les feux de manière que la calcination se produise très-lentement; elle dure de 10 à 12 heures. Malgré toutes les précautions employées pour rendre la température aussi uniforme que possible, il est bien évident que le plâtre ainsi obtenu contiendra du plâtre trop cuit; ce sera celui

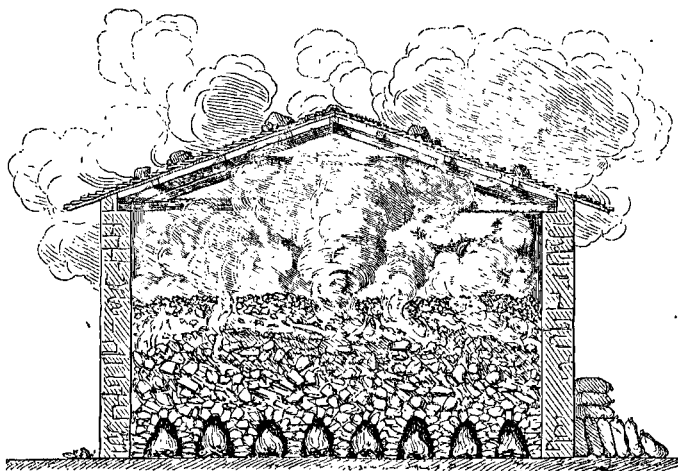


Fig. 309. — Four à plâtre.

qui était le plus rapproché du feu; il contient aussi du plâtre incomplètement déshydraté, c'est celui qui se trouvait le plus éloigné; il n'y aura de cuit au point voulu que les parties moyennes. Le plâtre incomplètement déshydraté est inerte ou peu actif; il n'y a que la partie convenablement cuite qui puisse s'hydrater rapidement et *faire prise* avec l'eau. Cependant, le tout réuni et pulvérisé ensemble forme un très-bon plâtre. La prise du plâtre convenablement cuit détermine celle du plâtre trop cuit (M. Landrin); la présence de 15 à 20 pour 100 de matières inertes ne nuit pas à ses qualités; elle empêche une trop grande augmentation de volume au moment de l'hydratation.

Le plâtre pulvérisé et mélangé (*gâché*) avec son volume d'eau dégage de la chaleur, et *se prend* au bout de quelques instants en une masse solide, très-dure, formée de cristaux de sulfate hydraté, enchevêtrés ou *feutrés* les uns dans les autres. Cette propriété permet d'employer le plâtre comme mortier dans les constructions.

Le plâtre une fois cuit et réduit en poussière doit être conservé à l'abri de l'humidité, car, s'il a peu à peu absorbé de la vapeur d'eau, il ne fait plus *prise* avec l'eau, on dit qu'il est *éventé*.

Le plâtre pur est employé pour mouler des objets de décoration ou pour prendre l'empreinte des médailles; l'augmentation de volume qu'il

subit au moment de son hydratation lui permet de pénétrer dans les détails du moule et d'en reproduire toute la finesse.

Pour prendre l'empreinte d'une médaille, par exemple, il suffit de l'entourer d'une bande de papier huilé, de manière à former une espèce de boîte, dont le fond est la médaille ; on y coule alors le plâtre, gâché avec son volume d'eau, et on attend que la solidification soit complète. La séparation du moule se fait très-facilement.

Le plâtre en poudre, répandu dans les écuries ou sur les fumiers, fixe l'ammoniaque. Le plâtre et surtout le plâtre cru, qui contient toujours des sels amoniacaux (M. Boussingault et M. Dieulafait), favorise la pénétration de la chaux, de la potasse et de l'ammoniaque, dans les couches profondes du sol, où s'enfoncent les racines des légumineuses : aussi il améliore la culture de ces plantes, mais il n'améliore pas celle des céréales, dont les racines restent superficielles (P.-P. Dehérain).

802. Stuc. — Le plâtre, gâché avec une dissolution chaude de colle forte, fait prise moins vite qu'avec l'eau, mais il acquiert plus de dureté et est susceptible de prendre un beau poli. Il constitue alors le *stuc*. En ajoutant à la pâte des oxydes colorés, on a des stucs qui imitent le marbre, et avec lesquels on fait des lambris, des colonnes, etc.

803. Plâtre aluné. On obtient une matière jouissant des mêmes propriétés que le stuc, et résistant mieux aux intempéries de l'air, en trempant le plâtre cuit dans une dissolution à 12 p. 100 d'alun, puis le soumettant à une nouvelle cuisson jusqu'au rouge sombre. Suivant M. Landrin, l'alun n'agit qu'en transformant en sulfate le carbonate de chaux, qui existe dans les plâtres ordinaires. On peut remplacer l'alun par l'acide sulfurique, et faire agir cet acide sur le plâtre cru, de manière à n'avoir besoin que d'une seule cuisson au lieu de deux.

AZOTATE DE CHAUX ($\text{CaO}, \text{AzO}^3 + 4\text{HO}$)

804. Préparation. — Propriétés. — L'azotate de chaux se forme naturellement dans les lieux humides, tels que les caves et les étables. On le prépare en traitant le carbonate de chaux par l'acide azotique. Quand on veut l'avoir bien pur, on attaque le marbre blanc par l'acide azotique pur, on évapore la dissolution, et on calcine jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs d'acide hypoazotique ; on a ainsi décomposé les traces d'azotates d'alumine, de fer et de magnésie, qui pouvaient exister dans l'azotate de chaux. On reprend par l'eau et on évapore la dissolution. On aurait encore pu faire bouillir l'azotate de chaux avec un excès de chaux caustique, qui aurait précipité les oxydes insolubles.

L'azotate de chaux cristallise en prismes rhomboïdaux obliques (M. de Marignac) déliquescents. Il est employé pour préparer la chaux pure

PHOSPHATE DE CHAUX

805. Phosphate tribasique de chaux $3\text{CaO}, \text{PhO}^5$. — Ce phos-

phate forme les 80 centièmes de la partie minérale des os. Il est soluble dans les acides carbonique, chlorhydrique, etc.

On le rencontre en nodules dans plusieurs étages géologiques, principalement dans les grès verts inférieurs, au contact de l'argile du Gault.

Le phosphate de chaux existe aussi combiné avec du chlorure ou du fluorure de calcium. L'apatite a pour formule $3(5\text{CaO}, \text{PhO}^5) + \text{CaFl}$. Elle a été reproduite par MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron.

L'eau bouillante enlève un peu d'acide phosphorique au phosphate tribasique et le transforme en $3(5\text{CaO}, \text{PhO}^5) + \text{CaO}, \text{HO}$.

On utilise les nodules et les apatites en agriculture, après les avoir transformés en phosphate acide (*superphosphate* du commerce).

PRÉPARATION DES SUPERPHOSPHATES. — On broie les phosphates sous des meules verticales, puis on les réduit en farine entre des meules horizontales.

La poudre est amenée par une chaîne B à godets, et le tube C, dans un cylindre D, tourne un arbre en fer muni de palettes en hélice.

Une chaîne B (à godets 1) (*fig 310*), placée derrière la première, amèn

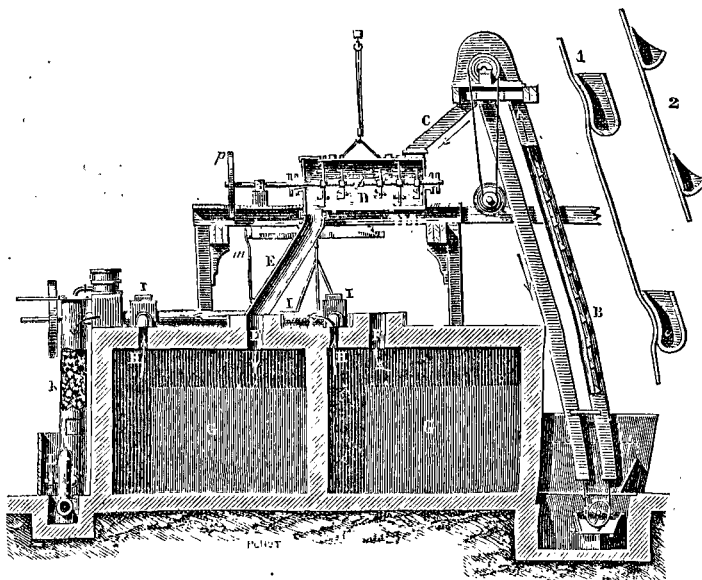


Fig. 310. — Traitement des phosphates en poudre par l'acide sulfurique.

une quantité correspondante d'acide sulfurique à 50° Baumé. On fait tourner l'axe, le mélange se fait et est lentement transporté à l'autre extrémité du cylindre, d'où il tombe en pâte, par le tube E, dans une grande chambre G, assez spacieuse pour recevoir le travail d'une journée (5 à 6 tonnes). La masse s'échauffe et se solidifie ; on la reprend pour la

réduire en poudre. Pour enlever les vapeurs d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique provenant des chlorures et fluorures qui existent toujours mélangés au phosphate naturel, on fait communiquer la chambre par un tube large H, I; avec une colonne de coke mouillé K, qui condense la plus grande partie de ces vapeurs acides; un aspirateur L envoie dans la cheminée les gaz non condensés.

Quand l'acide sulfurique a été employé en quantité suffisante, le phosphate acide obtenu reste indéfiniment soluble et assimilable par les plantes; mais, si la quantité d'acide a été insuffisante, il se reforme lentement du phosphate tribasique insoluble (*rétrogradation*), par l'action du phosphate acide sur le carbonate qui existe mêlé au phosphate.

Le produit ainsi préparé est employé en France dans les contrées granitiques, telles que la Bretagne, où le sol ne contient pas de phosphate de chaux; on le répand à la surface des champs; il en améliore la culture.

806. Phosphate neutre de chaux ($2\text{CaO}, 11\text{O}, \text{PhO}^3$). — Ce corps insoluble se produit quand on verse une solution de chlorure de calcium dans une dissolution de phosphate neutre de soude ($2\text{NaO}, 11\text{O}, \text{PhO}^3$).

Il existe dans certaines concrétions urinaires.

807. Phosphate acide de chaux ($\text{CaO}, 211\text{O}, \text{PhO}^3$). — Ce sel est soluble dans l'eau. Il existe dans quelques liquides de l'économie à réaction acide. On l'obtient en traitant la cendre d'os par l'acide sulfurique.

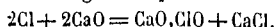
Il est employé dans la préparation du phosphore, et en agriculture.

CHLORURE DE CHAUX

808. Préparation. — Le *chlorure de chaux* est un mélange d'hypochlorite de chaux, de chlorure de calcium et de chaux. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur de la chaux éteinte disposée en couches minces sur des tablettes placées le long des murs d'une chambre en maçonnerie (*fig 311*).

Le chlore est produit dans des touries en grès A, chauffées au bain-marie; elles contiennent de l'acide chlorhydrique; le bioxyde de manganèse en morceaux est placé dans les cylindres en terre J, percés de tous côtés d'un grand nombre de petits trous, et plongeant dans l'acide. L'attaque de ce bioxyde se fait ainsi très-régulièrement, et le chlorure de manganèse formé, tombant toujours au fond des touries, laisse l'acide chlorhydrique en contact avec le bioxyde de manganèse.

Le chlore, en sortant par le tube B, se lave dans deux bombonnes D, où il abandonne les traces d'acide chlorhydrique qu'il aurait pu entraîner, et arrive pur dans la chambre, où il rencontre la chaux humide, étendue en couches de 10 à 15 centimètres sur le sol et sur les tablettes qui garnissent les parois. La chaux se transforme en hypochlorite et chlorure de calcium sans changer d'aspect :



On laisse toujours un excès de chaux qui facilite la conservation du chlorure de chaux, en absorbant l'acide carbonique de l'air et l'empêchant de réagir sur l'hypochlorite.

Le chlore doit arriver par la partie supérieure de la chambre, et très-

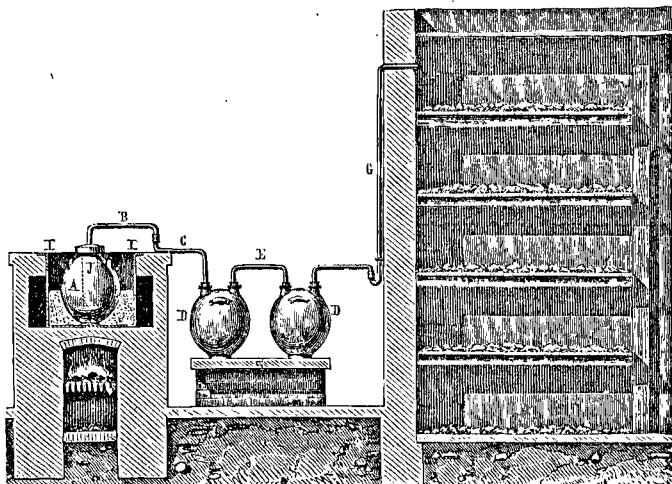
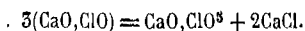


Fig. 511. — Préparation du chlorure de chaux.

lentement, afin d'éviter toute élévation de température pendant l'absorption du chlore par la chaux, sans quoi l'hypochlorite se changerait en chlorate de chaux et chlorure de calcium. Le produit, ainsi préparé, est immédiatement placé dans des tonneaux doublés intérieurement de papier fort, et garnis de plâtre sur le fond.

809. Propriétés. — Le chlorure de chaux ainsi préparé est une matière pulvérulente, blanche, d'une saveur âcre, et répandant l'odeur de l'acide hypochloreux. Il se dissout très-facilement dans l'eau, en laissant un résidu blanc, qui n'est autre que l'hydrate de chaux en excès.

Quand on fait bouillir cette dissolution, l'hypochlorite se change en chlorate de chaux et chlorure de calcium :



Les acides, même les plus faibles, comme l'acide carbonique, décomposent le chlorure de chaux et mettent en liberté l'acide hypochloreux. Aussi faut-il conserver le chlorure de chaux à l'abri de l'air, sans quoi il est peu à peu décomposé par l'acide carbonique de l'atmosphère. L'acide hypochloreux mis en liberté réagit sur l'hydrogène des matières organiques, par le chlore et l'oxygène (352). Grâce à cette action, le chlorure de chaux est un agent très-énergique de décoloration et de désinfection.

Il décompose l'acide sulfhydrique, il décolore la teinture de tournesol et l'indigo. Cette décoloration est instantanée, si on ajoute au mélange un acide qui mette immédiatement l'acide hypochloreux en liberté ; elle est lente, si la décomposition de l'hypochlorite ne se fait que par l'acide carbonique de l'air.

810. Applications. — Le chlorure de chaux remplace constamment le chlore dans l'industrie. Ce dernier ne peut être transporté à de grandes distances à l'état gazeux, à cause du volume des vases qui seraient nécessaires : il ne peut pas davantage être transporté à l'état de dissolution dans l'eau, parce que celle-ci n'en dissout que 2 à 3 fois son volume. Le chlorure de chaux, contenant jusqu'à 200 fois son volume de chlore, est un moyen commode de transporter d'énormes quantités de chlore.

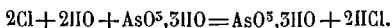
Le chlorure de chaux sert pour détruire les miasmes, pour assainir les ateliers, les prisons, les hôpitaux, les salles de dissection, les égouts, les fosses d'aisances, et en général tous les endroits rendus infects ou malsains par la décomposition des matières organiques.

Dans ces applications, le chlorure est préférable au chlore, parce que son odeur est moins suffocante, il agit lentement et détruit les miasmes putrides, sans agir d'une manière fâcheuse sur l'économie animale.

On utilise le chlorure de chaux pour décolorer les chiffons qui doivent servir à la fabrication du papier. On l'emploie concurremment avec l'eau de chlore, pour enlever les taches d'encre ou restaurer les vieux livres.

CHLOROMÉTRIE

811. Essai. — La valeur commerciale du chlorure de chaux dépendant de la quantité de chlore qu'il peut dégager, on a cherché un moyen facile de reconnaître la richesse en chlore d'un chlorure décolorant. Dès 1794, Descroizilles y arrivait en déterminant la quantité de dissolution d'indigo qui pouvait être décolorée par un poids connu de chlorure. Gay-Lussac, ayant reconnu que la solution d'indigo s'altère avec le temps et que le moment où la décoloration cesse de se produire est difficile à observer, a substitué, en 1835, au procédé de Descroizilles, une méthode sûre, fondée sur la facilité avec laquelle l'acide arsénieux absorbe l'oxygène pour se transformer en acide arsénique. L'oxygène est ici produit par l'action du chlore sur l'eau :



Le chlorure sera d'autant plus fort qu'il en faudra moins pour oxyder un poids connu d'acide arsénieux. L'oxydation de l'acide arsénieux se fait même en présence d'une dissolution d'indigo ; celle-ci reste inaltérée tant qu'il y a de l'acide arsénieux à transformer en acide arsénique. Cette propriété permet de reconnaître, à l'aide d'une goutte d'indigo, le moment précis où l'oxydation de l'acide arsénieux est

complète. On a préparé d'avance une *liqueur d'épreuve* contenant une quantité d'acide arsénieux capable d'être oxydée exactement par son volume de chlore : 4^{rs}, 459 d'acide arsénieux sont oxydés par 1 litre de chlore. Pour faire cette liqueur, on prend un vase A de 1 litre (*fig. 312*), on

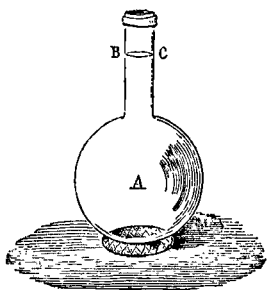


Fig. 312. — Flaçon d'un litre.

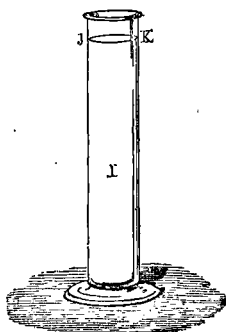


Fig. 315. — Éprouvette d'un litre.

y verse d'abord 4^{rs}, 459 d'acide arsénieux dissous dans 30 grammes d'acide chlorhydrique ordinaire étendu de son volume d'eau ; puis on achève de remplir le vase, jusqu'au trait BC, avec de l'eau pure. Quand on a un essai à faire, on prend des échantillons de chlorure dans les différentes parties de la masse, on les mélange, et on en pèse 10 grammes. On broie alors dans un mortier, on délaye dans l'eau et on verse la bouillie blanche dans une éprouvette d'un litre I (*fig. 313*), on lave le mortier et on ajoute les eaux de lavage dans l'éprouvette, qu'on achève de remplir jusqu'au trait J, K avec de l'eau pure. On agite pendant quelque temps, puis on laisse reposer, pour que la chaux se rassemble au fond.

Cela fait, on prend 10 centimètres cubes de la liqueur d'épreuve, à l'aide d'une pipette M, jaugeant ce volume au trait NO (*fig. 314*), et on les verse dans un vase à précipité P (*fig. 315*). On colore légèrement la liqueur avec une goutte ou deux de sulfate d'indigo. On introduit ensuite la dissolution de chlorure dans une burette cylindrique graduée (*fig. 316*), contenant 20 à 21 centimètres cubes, par exemple ; la longueur occupée par 1 centimètre cube est divisée en 10 parties égales, de sorte que 10 centimètres cubes occupent 100 divisions. Il faut faire couler goutte à goutte la dissolution chlorée, par le bec du petit tube recourbé, dans le vase P, auquel on communique un petit mouvement giratoire continu, de manière à mélanger les liqueurs ¹. On continue jusqu'à ce qu'on voie la coloration bleue disparaître subitement. On note alors le nombre de divisions de la burette que l'on a versées, soit 9 $\frac{1}{4}$ divisions, par exem-

¹ Si on versait la dissolution arsénieuse dans le chlorure de chaux, l'acide chlorhydrique qui sert à dissoudre l'acide arsénieux, décomposant le chlorure de chaux, mettrait en liberté plus de chlore que n'en peut absorber l'acide arsénieux introduit et par suite occasionnerait une erreur.

ple : comme on a pu au dernier moment verser un petit excès de chlorure, on recommence un second essai. On verse dans le vase P 10 centimètres cubes de la liqueur d'épreuve, et, avant de la colorer, on y met de suite 90 divisions de chlorure. On agite bien le mélange et on y ajoute alors une goutte de sulfate d'indigo qui reste colorée ; on verse ensuite goutte

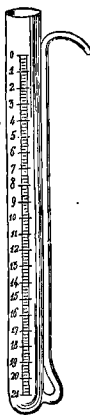
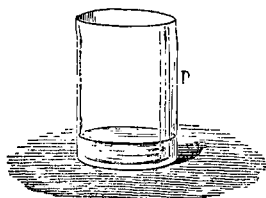


Fig. 514. — Pipette.

Fig. 515. — Vase à essai.

Fig. 516. — Burette.

à goutte le chlorure jusqu'à décoloration instantanée : on obtient ainsi le volume à une demi-division près ; ce sera, par exemple, 93^d, 5. Nous en devons conclure que 93^d, 5, c'est-à-dire 9^{cc}, 35 de chlorure, contiennent 10 cent. de chlore, par suite, 1 centimètre en contiendrait $\frac{10}{9,35}$ et 1000 centimètres $\frac{10 \times 1000}{9,35}$ 1^{litre}, 069^{cc}. Les 10 grammes essayés dégagent 1^{litre}, 069 de chlore, un kilogramme d'un semblable chlorure en dégagerait 100 fois plus, c'est-à-dire 106^{litres}, 9 de chlore. Le titre chlorométrique est alors 106°, 9.

En résumé, pour obtenir le titre d'un chlorure de chaux il faut multiplier par 100 le volume (10^{cc}) de la liqueur d'épreuve, et diviser ce produit par le volume de chlorure employé pour oxyder (les deux volumes étant rapportés à la même unité, le centimètre cube, par exemple).

§ 12. Caractères des sels de chaux. — Les sels de chaux se distinguent des sels des métaux terreux en ce qu'ils ne précipitent pas par l'ammoniaque, par suite de la solubilité de la chaux. Ils se distinguent des sels alcalins en ce qu'ils précipitent par les carbonates alcalins. L'acide sulfurique précipite les dissolutions concentrées, mais non les dissolutions étendues, ce qui distingue les sels de chaux de ceux de baryte.

L'oxalate d'ammoniaque donne, même dans les liqueurs très-étendues, un précipité d'oxalate de chaux insoluble dans les acides faibles.

Les sels de chaux colorent en rouge orangé la flamme de l'alcool.

CHAPITRE VII

ALUMINIUM. — ARGILES. — POTERIES. — VERRES.

ALUMINIUM

Équiv. en poids = 14.

813. Historique. — Préparation. L'aluminium a été isolé pour la première fois, en 1827, par M. Wöhler, en décomposant le chlorure d'aluminium par le potassium¹. Il obtenait de cette façon une poussière grise, prenant sous le brunissoir un éclat métallique. Cette poussière était très-altérable, par suite de la présence de matières étrangères qui en modifiaient les propriétés. En 1854, M. H. Sainte-Claire Deville, reprenant l'étude de ce corps, réussit à l'obtenir à l'état de pureté, et en masses considérables. Dès lors l'industrie fut en possession d'un nouveau métal, doué de propriétés remarquables, qui le rendent susceptible d'applications importantes. Le mode de préparation auquel M. H. Sainte-Claire Deville s'est arrêté est le suivant : « Dans un four à réverbère chauffé au rouge vif on projette un mélange de 2 parties de sodium et de 12 parties de chlorure double d'aluminium et de sodium, auquel on ajoute 5 parties de *cryolithe* (fluorure double d'aluminium et de sodium) qui, augmentant la fusibilité de la matière, permet au métal de se rassembler plus facilement. En même temps on supprime le passage de la flamme du foyer, qui va alors directement à la cheminée. Il se produit une vive réaction entre le sodium et le chlorure double :



Quand la réaction est terminée, on laisse de nouveau la flamme passer dans le four, et on élève un peu plus la température pour augmenter la fluidité de la masse. En débouchant ensuite une ouverture, on fait écouler du four d'abord la scorie, mélange de chlorure et de fluorure de sodium qui surnage le métal, puis le métal lui-même, que l'on reçoit dans des caisses plates où il se refroidit aussitôt. L'aluminium ainsi obtenu est refondu dans un creuset et coulé en lingots. Le rendement est d'environ 1 kilogr. d'aluminium par 3 kilogr. de sodium.

On peut aussi extraire l'aluminium de la *cryolithe*, fluorure double d'aluminium et de sodium, que l'on rencontre en masses épaisses au Groënland; elle se réduit par le sodium comme le chlorure double :

¹ Davy, Berzelius et Ersted avaient inutilement essayé de préparer ce métal par l'action de la pile sur l'alumine.



La cryolithe donne un métal moins pur, aussi est-elle mêlée seulement comme fondant au chlorure double dans la préparation de l'aluminium.

814. Propriétés physiques. — L'aluminium est un métal d'un blanc légèrement bleuâtre, très-ductible et très-malléable. Sa densité est 2,56. Il est donc aussi léger que le verre; il pèse 4 fois moins que l'argent. Sa chaleur spécifique est 0,218. — Sa dureté et sa ténacité sont comparables à celles de ce métal. — Il a une sonorité très-grande : en frappant sur un lingot suspendu à l'extrémité d'un fil, on obtient un son analogue à celui d'une cloche de verre.

L'aluminium est bon conducteur de la chaleur; il conduit l'électricité beaucoup mieux que le fer. Sa température de fusion est intermédiaire entre celle du zinc et celle de l'argent; elle est voisine de 700°. Il n'est pas sensiblement volatil aux températures de nos fourneaux.

815. Propriétés chimiques. — L'aluminium est un métal précieux, par sa résistance aux agents qui attaquent les métaux usuels. Il est inaltérable à l'air à toutes les températures, et ne décompose ni l'eau, ni l'acide sulfhydrique. Il a sous ce rapport un avantage sur l'argent, qui noircit sous l'influence de ce dernier gaz.

Il n'attaque pas à froid les acides sulfurique ou azotique concentrés; il se dissout très-lentement à chaud. L'aluminium réagit sur l'acide chlorhydrique à froid; cet acide est le dissolvant de ce métal.

L'aluminium se dissout aussi dans les solutions de potasse ou de soude, tandis que ces alcalis fondus n'ont aucune action sur lui.

L'aluminium réduit au rouge blanc la silice et l'acide borique, en donnant du silicium (ou du bore).

816. Applications. — L'aluminium est employé pour tous les usages où l'on a besoin d'une grande légèreté, en même temps que d'une grande ténacité. On s'en sert pour les longues-vues, les lunettes de spectacle. — Allié au cuivre, il forme un alliage, le bronze d'aluminium, doué de l'éclat de l'or et de la ténacité du fer. Cette alliage a reçu de très-nombreuses applications (524).

ALUMINE ($\text{Al}^2\text{O}^3=52$)

817. État naturel. — Préparation. — L'alumine se trouve dans la nature, cristallisée en rhomboédres.

Le *corindon*, pierre la plus dure après le diamant, est de l'alumine anhydre et incolore; il a été reproduit artificiellement par Ebelmen et par MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Caron.

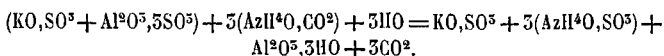
Le *rubis oriental*, le *saphir oriental*, la *topaze orientale*, etc., sont formés d'alumine colorée en rouge, en bleu ou en jaune, par des traces de matières étrangères.

L'*émeri*, que l'on emploie à cause de sa dureté pour polir le verre et

les métaux, est de l'alumine colorée en noir par de l'oxyde de fer. On trouve encore dans la nature de l'alumine hydratée (*diaspore* $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{HO}$ et la *gibbsite* $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$, etc.).

Elle se rencontre unie avec la silice dans les argiles et les feldspaths.

PRÉPARATION. 1° On prépare l'alumine hydratée $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$ en versant du carbonate d'ammoniaque dans une dissolution d'alun ordinaire (sulfate double d'alumine et de potasse); il se dégage de l'acide carbonique et l'alumine se dépose :



Le précipité gélatineux doit être jeté sur un filtre (*fig. 317*) et lavé à l'eau bouillante, puis séché: il a alors pour composition $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$.

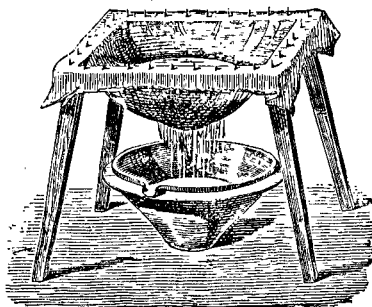
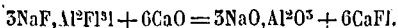


Fig. 317. — Filtration de l'alumine gélatineuse sur une toile.

2° On extrait l'alumine de l'aluminate de soude obtenu en calcinant: avec du carbonate de soude une argile appelée *bauxite*, formée d'alumine $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{HO}$ et de sesquioxyde de fer. Il se forme, pendant la calcination, de l'aluminate de soude soluble dans l'eau, et du sesquioxyde de fer insoluble. L'aluminate en solution concentrée, traitée par un courant d'acide carbonique,

donne de l'alumine et régénère du carbonate de soude;

3° La cryolithe donne à la fois de l'alumine et du carbonate de soude; pour cela, on calcine la cryolithe en poudre avec 1,1/2 fois son poids de craie :



L'aluminate, dissous par l'eau, puis traité par un courant d'acide carbonique, donne de l'alumine et du carbonate de soude. Ce moyen d'extraire la soude de la cryolithe est employé aux États-Unis et à Copenhague.

Quand on veut avoir de l'alumine anhydre, on calcine l'alun ammoniacal.

On obtient de l'alumine soluble en chauffant 240 heures à 100° et en vase clos une solution étendue de biacétate d'alumine; l'alumine s'est séparé de l'acide acétique, que l'on chasse en faisant bouillir à l'air libre la dissolution étendue (Walter Crum).

Graham obtient encore une alumine soluble, par la dialyse du chlorure d'aluminium tenant en dissolution un excès d'alumine.

L'alumine soluble se prend en gelée par l'action d'une petite quantité d'un sel quelconque.

318. Propriétés. — L'alumine pure est une poudre blanche, inso-

luble dans l'eau quand elle a été calcinée fortement; elle ne fond qu'au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Elle communique son infusibilité aux argiles, tandis que la chaux leur communique de la fusibilité : de là l'emploi des argiles très-alumineuses pour la fabrication des creusets, fourneaux, etc.

L'alumine est indécomposable par la chaleur et par l'électricité⁴. Elle n'est attaquée, ni par le charbon, ni par le potassium. On n'a pu la décomposer qu'en faisant agir sur un mélange d'alumine et de charbon, soit le chlore, ce qui donne du chlorure d'aluminium, soit le sulfure de carbone, qui donne du *sulfure d'aluminium*.

Préparée par voie humide, à l'état d'hydrate gélatineux, elle est soluble dans les acides et dans les alcalis. Ainsi, elle se dissout dans l'acide sulfurique pour former du sulfate d'alumine, ou dans la soude pour donner l'aluminatè de soude. C'est un oxyde indifférent. Elle est un peu soluble dans l'ammoniaque pure; elle est insoluble dans l'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux.

Préparée par voie sèche, c'est-à-dire anhydre et fortement calcinée, l'alumine est très-difficilement soluble dans les acides et dans les alcalis.

L'alumine en gelée retient énergiquement les matières colorantes, Ainsi, quand on délaye de l'alumine gélatineuse dans une décoction de cochenille, il suffit de chauffer légèrement pour décolorer la liqueur : l'alumine se sépare avec la belle couleur rouge de la cochenille qu'elle a entraînée. Si on jette le tout sur un filtre (*fig. 318*), la liqueur passée décolorée. Ces précipités colorés sont employés en peinture sous le nom de *laques*.

L'alumine forme avec la potasse, la soude et la baryte, des aluminates solubles; elle forme avec les autres oxydes des aluminates insolubles.

⁴ $Al^2 + O^3 + 3HO = Al^2O^3, 3HO$, solide dégage.	193,800° (Thomsen)
$Al^2 + Cl^5 = Al^2Cl^3$ solide dégage.	160,900° " "
$Al^2 + Br^5$ gaz = Al^2Br^3 —	152,600° (M. Berthelot),
$Al^2 + I^5$ gaz = Al^2I^3 —	86,500° " "

Ces nombres expliquent le déplacement du chlore, du brome et de l'iode, par l'oxygène. La vapeur de ces deux derniers brûle dans l'oxygène.

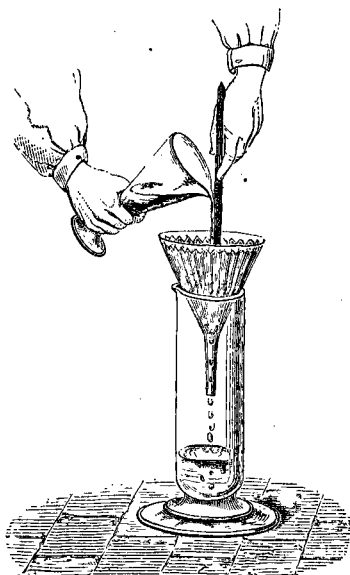


Fig. 318. — Décoloration de la décoction de cochenille par l'alumine gélatineuse.

819. Applications. — L'alumine est employée pour la préparation du chlorure double d'aluminium et de sodium, et partant pour obtenir l'aluminium. Elle est la base des aluns et sert dans la teinture.

L'alumine naturelle, cristallisée, est utilisée comme pierre précieuse.

CHLORURE D'ALUMINIUM ($Al^2Cl^5 = 134,5$)

820. Préparation. — Ersted, utilisant une réaction indiquée par Gay-Lussac et Thénard, a imaginé le mode de préparation que l'on emploie encore aujourd'hui pour obtenir le chlorure d'aluminium. On mélange

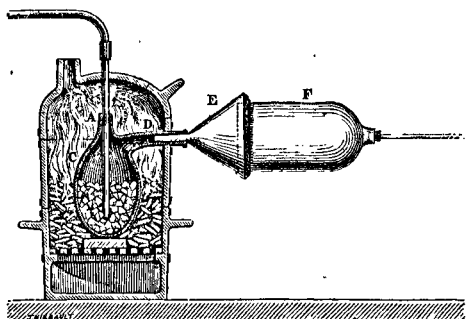
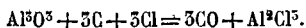


Fig. 319. — Préparation du chlorure d'aluminium.

100 parties d'alumine calcinée avec 40 parties de charbon en poudre, et on fait de ce mélange une pâte homogène à l'aide d'un peu d'huile. On chauffe cette pâte au rouge vif dans de grands creusets, pour décomposer l'huile qui fournit encore du charbon. La masse agglomérée ainsi obtenue est brisée

en fragments, qu'on introduit rapidement dans un tube de porcelaine, ou mieux dans une cornue de grès tubulée (fig. 319) munie d'un tube de même matière, descendant jusque près du fond de la panse. Cette cornue est placée dans un fourneau à réverbère; son col communique avec un entonnoir, à l'ouverture duquel est lutée une cloche tubulée. On fait arriver un courant de chlore sec par le tube de grès qui plonge dans la cornue; l'alumine est décomposée :



Le chlorure d'aluminium vient se condenser dans la cloche tubulée pendant que l'oxyde de carbone se dégage.

821. Propriétés. — Le chlorure d'aluminium ainsi obtenu et distillé de nouveau se présente en masse cristalline, transparente et incolore, quand il est pur; ses cristaux paraissent appartenir au système du prisme hexagonal; mais d'ordinaire il a une couleur ambrée, par suite de la présence d'un peu de sesquichlorure de fer.

Le chlorure d'aluminium fond vers 200° et se volatilise rapidement. Sa densité de vapeur est 9,35 et correspond à 2 vol. (H. Deville et L. Troost). Il est déliquescent. Exposé à l'air, il répand d'épaisses fumées et s'empare de la vapeur d'eau, ce qui rend son maniement très-pénible.

Il se dissout dans l'eau, avec un grand dégagement de chaleur (76,000 calories). Sa dissolution ne peut pas servir pour préparer le chlorure anhydre, car dès qu'on l'évapore à siccité elle se décompose en alumine et en acide chlorhydrique, qui se dégage.

On peut obtenir d'ailleurs une dissolution de chlorure d'aluminium en dissolvant l'alumine gélatineuse dans l'acide chlorhydrique. Cette dissolution est employée pour l'épaillage des laines.

822. Chlorure double d'aluminium et de sodium ($\text{NaCl}, \text{Al}^2\text{Cl}^3$).

— On fait passer un courant de chlore sec sur un mélange d'alumine, de charbon et de chlorure de sodium, contenu dans une grande cornue cylindrique. Il se forme un chlorure double d'aluminium et de sodium $\text{NaCl}, \text{Al}^2\text{Cl}^3$, qui distille au rouge et se condense à l'état liquide dans un récipient, où il se solidifie par refroidissement. Ce chlorure double est bien moins altérable à l'air que le chlorure d'aluminium : aussi son emploi a-t-il contribué à faciliter la préparation de l'aluminium.

823. Bromure d'aluminium (Al^2Br^3). On le prépare en faisant passer du brome en vapeur sur de l'aluminium chauffé dans un tube de verre. Il est solide, blanc, cristallisé en rhomboèdres. Sa densité à l'état solide est 2,54. Il fond à 95° et bout à 260° . Sa densité à l'état de vapeur est 18,62 et correspond à 2 vol. (H. Deville et L. Troost).

824. Iodure d'aluminium (Al^2I^3). — On l'obtient en faisant passer de l'iode en vapeurs sur de l'aluminium chauffé dans un tube de verre. Il est solide, blanc, cristallin ; il fond à 125° et bout à 350° . Sa densité de vapeur est 27,0 et correspond à 2 vol. Cette vapeur s'enflamme au contact de l'air (H. Deville et L. Troost). Cette inflammation s'explique par le grand dégagement de chaleur, 109,500°, qui accompagne le déplacement de l'iode gazeux par l'oxygène sec (M. Berthelot) ; le déplacement du brome, du bromure d'aluminium, par l'oxygène, dégage 62,200°.

825. Fluorure d'aluminium. — M. Deville le prépare en traitant l'alumine calcinée par un excès d'acide fluorhydrique, desséchant le produit et le distillant ensuite dans un tube de charbon de cornue traversé par un courant de gaz hydrogène.

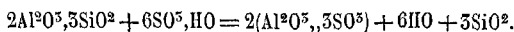
Il cristallise en rhomboèdres réunis en trémies, insolubles dans l'eau et les acides. Il est attaqué au rouge par le carbonate de soude.

826. Fluorure double d'aluminium et de sodium ($\text{Al}^2\text{F}^3, 3\text{NaF}$).

— Ce corps appelé cryolithe se trouve au Groënland ; nous en avons indiqué l'emploi dans la préparation de l'aluminium (813) et dans celle de l'alumine et du carbonate de soude (817 3°).

SULFATE D'ALUMINE ($\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 + 18\text{H}_2\text{O}$)

827. État naturel. — Préparation. — Le sulfate d'alumine se rencontre cristallisé dans la nature. On le prépare en chauffant avec l'acide sulfurique des argiles (kaolins) qui ne contiennent pas de fer. Il se forme du sulfate d'alumine, et la silice reste insoluble :



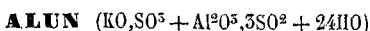
La dissolution de sulfate d'alumine, évaporée à consistance sirupeuse, donne par refroidissement des cristaux aiguillés d'aspect nacré.

On prépare beaucoup de sulfate d'alumine pur en traitant par l'acide sulfurique l'aluminate de soude obtenu par la bauxite ou la cryolithe (817 3°).

828. Propriétés. — Le sulfate d'alumine a une saveur astringente; sa réaction est fortement acide. Il se dissout dans le double de son poids d'eau froide.

Soumis à l'influence de la chaleur, il perd d'abord son eau de cristallisation, puis se décompose en acide sulfurique et alumine.

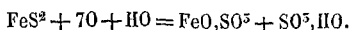
Il est employé pour l'encollage du papier et la préparation de l'alun.



829. État naturel. — Préparation. — L'alun se rencontre, mais en très-petite quantité dans le voisinage des volcans, où il paraît résulter de l'action de l'acide sulfurique sur les laves, qui contiennent à la fois de la potasse et de l'alumine. — C'est par une réaction semblable que l'on prépare la plus grande partie de l'alun du commerce. Les procédés employés dans la fabrication industrielle varient du reste avec les produits naturels dont on peut disposer.

1° PAR LES ARGILES. — En France, en Angleterre et en Allemagne, on prépare d'énormes quantités d'alun en traitant les argiles par l'acide sulfurique. On choisit pour cela des argiles pures ou silicates d'alumine, que l'on calcine légèrement dans un four à réverbère, pour leur faire perdre leur eau et les rendre plus facilement attaquables. Cette opération peroxyde la petite quantité de fer qu'elles contiennent. On les pulvérise ensuite, et on les mêle avec 40 pour 100 d'acide sulfurique, tel qu'il sort des chambres de plomb (c'est-à-dire marquant 52° Baumé); on maintient le mélange, pendant plusieurs jours, à une température comprise entre 60° et 80°; la silice se dépose, l'alumine se dissout et forme du sulfate d'alumine qui, décanté et mélangé avec du sulfate de potasse, donne de l'alun qui cristallise en *octaèdres réguliers*.

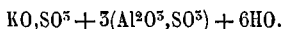
2° PAR LES SCHISTES PYRITEUX. — Dans certains endroits, comme en Picardie, par exemple, on utilise des schistes alumineux ou les lignites qui contiennent de la pyrite FeS^2 très-divisée (*cendres noires*). Ces schistes et ces cendres noires exposés à l'air humide absorbant peu à peu l'oxygène, la pyrite se transforme en sulfate de fer et acide sulfurique :



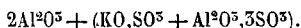
L'acide sulfurique se combine avec l'alumine des schistes, tandis que le sulfate de fer passe peu à peu à l'état de sulfate de sesquioxyde de fer en absorbant l'oxygène de l'air. Ce sulfate de sesquioxyde donne, au contact de l'alumine, de nouvelles quantités de sulfate d'alumine, en même

temps que du sous-sulfate de sesquioxyde de fer insoluble. Le sulfate d'alumine s'accumule de plus en plus dans les eaux mères. En leur ajoutant du sulfate de potasse, on obtient de l'alun octaédrique, que l'on purifie par un lavage à l'eau froide et par une seconde cristallisation. On reconnaît la pureté de l'alun à ce qu'il ne bleuit pas quand on arrose ses cristaux pulvérisés avec une dissolution de cyanure jaune.

3° PAR L'ALUNITE. — Dans les environs de Rome et en Hongrie, on trouve une pierre naturelle insoluble, l'*alunite*, composée de sulfate de potasse et de sous-sulfate d'alumine mêlé d'un peu de sesquioxyde de fer :



Pour détruire cette combinaison insoluble et en extraire l'alun, il suffit de calciner modérément l'alunite, et de lessiver le produit, après l'avoir laissé s'imbiber d'eau. L'alunite s'est dédoublée en donnant :



L'eau chargée d'alun est séparée, par décantation, de l'alumine insoluble et du sesquioxyde de fer, puis portée dans des bassins où elle cristallise en *cubes* modifiés sur les angles par les facettes de l'octaèdre : c'est l'*alun de Rome*. Il est très-pur : aussi a-t-il été longtemps préféré, pour la teinture, à l'alun octaédrique, qui contenait souvent des traces de sulfate de protoxyde de fer altérant les couleurs délicates.

330. Propriétés. — L'alun est un sel incolore, d'une saveur sucrée, puis astringente; il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid. 100 gr. d'eau dissolvent 9^{gr},22 d'alun à 10°, ils en dissolvent 357 grammes à 100°: aussi la dissolution cristallise-t-elle facilement par refroidissement. Les cristaux sont des octaèdres réguliers (*fig.* 320) quand ils se produisent dans une dissolution acide; ce sont des cubes quand ils se forment en présence d'un excès d'alumine hydratée.

Soumis à l'influence de la chaleur, l'alun fond dans son eau de cristallisation vers 92°. Si on le refroidit alors, il a l'aspect d'une masse vitreuse; on l'appelle *alun de roche*. Si on continue à chauffer, il perd peu à peu son eau, et devient anhydre au rouge sombre. Pendant cette dessiccation, l'alun se boursoufle et forme une espèce de champignon blanc et spongieux (*fig.* 321), qui s'élève beaucoup au-dessus des bords du creuset. L'alun anhydre ainsi obtenu est appelé *alun calciné*. Chauffé à une température encore plus élevée, l'alun se décompose en donnant de l'acide sulfureux et de l'oxygène, qui se dégagent; il reste dans le creuset un mélange d'alumine et de sulfate de potasse.

Calciné avec le tiers de son poids de charbon très-divisé, l'alun donne un mélange très-poreux d'alumine, de sulfure de potassium et de charbon qui, projeté dans l'air humide, s'enflamme spontanément et brûle en brillantes étincelles, grâce à l'action de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur le sulfure de potassium très-divisé. Ce mélange est désigné sous le nom de *pyrophore de Homberg*.

La dissolution d'alun a une réaction légèrement acide.

Les carbonates alcalins et le bicarbonate de chaux y donnent un précipité insoluble : aussi l'alun est-il employé pour clarifier les eaux courantes, rendues troubles par des pluies abondantes.

831. Applications. — L'alun est employé dans la teinture à cause de



Fig. 520. — Groupe de cristaux d'alun.

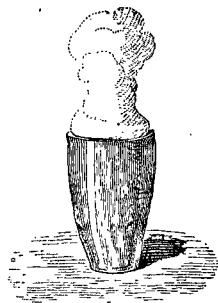


Fig. 521. — Alun calciné.

la propriété que possède l'alumine de former des laques avec les matières colorantes. Il est préféré pour cet usage au sulfate d'alumine, parce qu'il est plus facile à purifier, et ne contient pas d'excès d'acide.

On s'en sert pour la conservation des cuirs, pour le collage de la pâte des papiers. — Il clarifie les suifs, en précipitant les débris membraneux très divisés qui y étaient tenus en suspension.

L'alun est utilisé en médecine comme astringent et comme caustique : on l'emploie en gargarismes contre les aphthes ; à l'état de poudre, on l'insuffle dans la gorge dans les cas d'angine. L'alun calciné sert, en chirurgie, pour ronger les chairs baveuses et nettoyer les ulcères.

832. Aluns en général. — L'alun est le type d'un groupe de corps ayant une composition analogue, et isomorphes entre eux. Ceux-ci ne diffèrent de l'alun ordinaire que parce que la potasse y est remplacée par un autre alcali, soude, ammoniaque, oxyde de thallium ou de rubidium, et l'alumine par un autre sesquioxyde, comme le sesquioxyde de chrome ou le sesquioxyde de fer. Tous ces corps appelés des aluns contiennent, comme l'alun de potasse, 24 équivalents d'eau de cristallisation ; tous cristallisent en octaédres ; ils peuvent coexister en toute proportion dans un même cristal.

Les principaux aluns sont, après l'alun de potasse :

Alun ammoniacal.	$AzH^4O, SO^5 + Al^2O^3, 3SO^5 + 24HO.$
Alun de fer.	$KO, SO^5 + Fe^2O^3, 3SO^5 + 24HO.$
Alun de chrome	$KO, SO^5 + Cr^2O^3, 3SO^5 + 24HO.$

L'alun ammoniacal est incolore comme l'alun ordinaire. Celui de fer est légèrement coloré en rose clair; celui de chrome est violet.

833. Caractères des sels d'alumine. — Les sels d'alumine ont une saveur douce, puis astringente; ils donnent un précipité d'alumine gélatineuse quand on les traite par l'ammoniaque ou par un carbonate alcalin. La potasse et la soude y produisent le même précipité gélatineux, mais ce précipité se redissout, si on ajoute un excès de réactif.

Quand on ajoute du sulfate de potasse à une solution concentrée et chaude d'un sel d'alumine, il se dépose pendant le refroidissement des cristaux octaédriques d'alun.

Au chalumeau, les sels d'alumine, chauffés avec un peu d'azotate de cobalt, prennent une coloration d'un beau bleu caractéristique.

ARGILES

834. Argile pure. — L'argile pure est un silicate d'alumine hydraté, dont la composition peut être représentée par la formule :



C'est une matière blanche, compacte, douce au toucher et difficilement fusible. Elle est plastique, c'est-à-dire qu'elle forme avec l'eau une pâte liante, facile à pétrir et à façonner. Cette pâte, en se desséchant, se contracte et se fendille. L'argile chauffée subit un *retrait* d'autant plus considérable, qu'elle a été portée à une température plus élevée. Wedgwood a utilisé cette propriété dans la construction de son pyromètre.

L'argile calcinée absorbe l'eau avec rapidité; appliquée sur la langue, elle s'empare de la salive qui l'humecte; on dit qu'elle happe la langue.

ÉTAT NATUREL. — L'argile pure provient de la décomposition du feldspath⁴, silicate double d'alumine et de potasse $KO, Al^2O^3, 6SiO^2$, qui, sous l'influence prolongée de l'eau, se dédouble en silicate de potasse soluble, en silice et en silicate d'alumine. L'argile pure, appelée aussi *kaolin* ou *terre à porcelaine*, se trouve en grande abondance à Saint-Yrieix, près Limoges, en Saxe, etc.

835. Argiles ordinaires. — Les argiles ordinaires contiennent, outre la silice et l'alumine, de petites quantités d'oxyde de fer ou de manganèse, ainsi que de la chaux et des alcalis; elles sont d'ailleurs souvent mélangées avec du sable ou du calcaire. Elles sont en général colorées en jaune ou en vert; leur fusibilité est d'autant plus grande, qu'elles contiennent une plus grande quantité de chaux ou d'oxyde de fer. On leur donne des noms qui varient avec leur plus ou moins de pureté, et avec les propriétés qu'elles doivent aux matières étrangères.

On nomme *argiles plastiques* celles qui forment avec l'eau une pâte liante, et qui, sous l'influence de la chaleur, acquièrent une grande dureté sans fondre;

⁴ Le granite est formé de feldspath, de quartz et de mica.

La pegmatite est formée de quartz et de feldspath.

telles sont celles de Forges-les-Eaux, de Dreux, de Montereau, etc. Ces argiles ne contiennent que de très-petites quantités de matières étrangères. — Elles sont utilisées pour la fabrication des poteries, des briques réfractaires et des creusets. Une partie d'argile plastique, mêlée avec 2 parties de plom̄bagine, forme la pâte des creusets à fondre l'acier.

On appelle *smectiques* les argiles qui ne forment avec l'eau qu'une pâte peu liante, et fondent à une température élevée; elles sont plus impures que les précédentes. — On les emploie, sous le nom de *terre à foulon*, pour le dégraisage et le foulonnage des draps. Telles sont celles d'Issoudun (Indre) et de Villeneuve (Isère).

Les *argiles figulines* sont des argiles qui doivent leur extrême fusibilité à la chaux et à l'oxyde de fer qu'elles contiennent; elles forment avec l'eau une pâte peu liante. On les rencontre à Vanves et à Vaugirard. Elles servent à garnir le fond des bassins où l'on veut retenir les eaux, et à la fabrication des poteries grossières ou des terres cuites. Elles constituent la *terre glaise* des sculpteurs.

Les *marnes* sont des mélanges d'argile et de craie, employés en agriculture pour l'amendement des terres.

Les argiles, agitées avec de l'eau distillée, donnent un limon qui demeure indéfiniment en suspension; mais quelques dix-millièmes d'un sel calcaire ou magnésien en déterminent la coagulation et la précipitation (M. Schlessing).

POTERIES

836. Composition. — L'argile est la base de toutes les poteries, grâce à sa plasticité qui lui permet de prendre toutes les formes, et à la dureté qu'elle acquiert par la cuisson. Elle ne peut cependant pas être employée seule. Le retrait qu'elle éprouve en se desséchant déterminerait la rupture des objets façonnés en argile; on est obligé d'y mêler un ciment, substance *dégraissante*, qui, diminuant la plasticité de l'argile, diminue en même temps son retrait.

Les poteries sont en général recouvertes d'un enduit fusible, espèce de vernis, destiné tantôt à rendre la poterie imperméable aux liquides, tantôt à lui donner une surface plus polie.

On divise les poteries en deux groupes :

1° Les poteries dont la pâte a subi un commencement de ramollissement pendant la cuisson, et qui sont imperméables aux liquides : *porcelaine* et *grès* ;

2° Les poteries à pâte poreuse : *faïences*, *poteries communes*, *terres cuites*.

POTERIE DEMI-VITRIFIÉE

837. Porcelaine. — La porcelaine est fabriquée avec du kaolin (argile pure), mêlé avec du sable, qui en diminue le retrait, et du feldspath, qui lui fait éprouver un commencement de fusion, et rend la masse translucide.

Ces matières, finement pulvérisées, sont délayées dans l'eau, de manière à former une pâte que l'on malaxe pendant longtemps, pour la rendre parfaitement homogène.

La pâte ainsi préparée est employée à la confection de divers objets; le travail se fait soit *au tour*, soit par *moulage* ou *coulage*. Les pièces façonnées sont *dégourdies*, c'est-à-dire soumises à une première cuisson, qui les dessèche et leur donne un certain degré de consistance, tout en leur laissant une grande

porosité. On les enduit ensuite de leur *couverte*, qui doit fondre et s'étendre à la surface de la porcelaine demi-vitrifiée, pour y former une *glacure*. Ce vernis est formé par la *pegmatite* ou par un mélange de quartz et de feldspath, qu'on réduit en poudre impalpable et qu'on délaye dans l'eau de manière à produire une bouillie claire ou *barbotine*. On plonge dans cette bouillie l'objet à vernir, et on l'en retire aussitôt; l'eau est absorbée par la pâte et laisse à la surface une couche mince d'une poudre vitrifiable. Les pièces sont alors prêtes à subir la seconde cuisson. Pour cela, on les place dans des *cazettes* ou cylindres en terre réfractaire (*fig. 322*), que l'on empile les uns au-dessus des autres dans

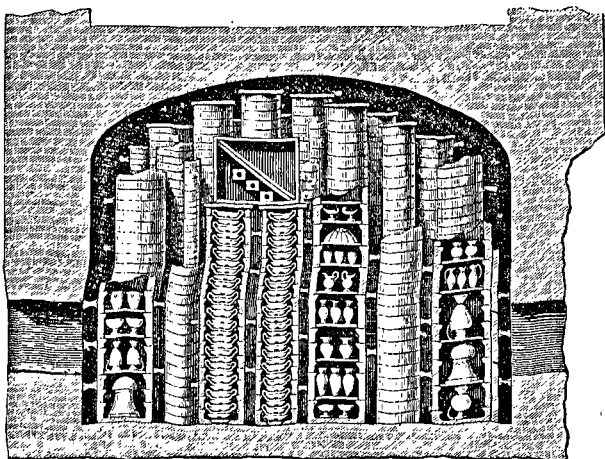


Fig. 322. — Pièces dans les cazettes.

le four. Ces cazettes protègent la surface de la porcelaine contre l'action de la fumée et des matières entraînées. Le four à porcelaine est à trois étages : l'étage supérieur, où la température est la moins élevée, sert à dégourdir les pièces; les deux autres étages, où s'opère la cuisson, sont chauffés par quatre foyers extérieurs ou *alandiers*.

Lorsque la cuisson est terminée, on laisse le four se refroidir très-lentement : puis, pour retirer les objets, on y pénètre par des ouvertures que l'on avait eu soin de murer avec des briques réfractaires, au commencement de l'opération.

838. Décoration de la porcelaine. — On décore souvent la porcelaine en en recouvrant la surface de couleurs mêlées à des matières vitrifiables assez fusibles. Les matières colorantes sont généralement des oxydes métalliques : ce sont l'oxyde de cobalt pour le bleu, l'oxyde de cuivre ou l'oxyde de chrome pour le vert, l'oxyde d'uranium et le chromate de plomb pour le jaune, le sesquioxyde de fer pour le rouge et enfin le pourpre de Cassius pour les roses et les violets.

Toutes ces matières colorantes sont délayées dans l'essence de térébenthine et appliquées au pinceau. Les pièces sont ensuite chauffées dans des mouffles jusqu'à fusion de la matière vitrifiable.

Pour dorer la porcelaine, on emploie de l'or pulvérulent, obtenu en précipi-

tant le sesquichlorure d'or par le sulfate de protoxyde de fer; on ajoute au précipité du borax et de l'oxyde de bismuth qui en fondant fixent l'or. Celui-ci n'acquiert du brillant que par le brunissoir.

839. Grès cérames. — Les grès cérames diffèrent de la porcelaine en ce qu'ils ne sont pas translucides; ils sont d'ailleurs, comme elle, demi-vitriifiés, durs et imperméables.

On prend pour les grès des matériaux moins purs que pour la porcelaine: aussi les objets sont-ils légèrement colorés par de petites quantités d'oxyde de fer. On les cuit à une très-haute température. — Pour les vernir, on se contente de jeter dans le four, lorsque la chaleur est maximum, une certaine quantité de sel marin humide. Le sel réduit en vapeur se décompose en présence de l'eau au contact des parois argileuses: il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme un silicate de soude qui, combiné au silicate d'alumine, produit un vernis fusible donnant aux grès leur lustre ordinaire,

POTERIE A PATE POREUSE

840. Faïences. — Les faïences sont fabriquées avec de l'argile plastique et du quartz réduit en poussière impalpable. Après avoir façonné les pièces, on les soumet à une première cuisson à haute température pour leur donner de la dureté, puis on les recouvre d'un vernis fusible, formé de quartz, de carbonate de potasse et d'oxyde de plomb. Ce vernis fond pendant la seconde cuisson, et recouvre la surface d'une couche vitreuse et imperméable de silicate double de potasse et d'oxyde de plomb.

Le vernis transparent ne convient que pour les faïences fines, dont la pâte est blanche. Pour les faïences communes, dont la pâte est colorée par de l'oxyde de fer, on emploie un émail, vernis rendu opaque par de l'oxyde d'étain.

841. Poteries communes. — Les poteries communes, employées dans les usages culinaires, sont faites avec des argiles très-ferrugineuses, mêlées avec du sable et de la marne. Leur couverture est formée par un silicate double d'alumine et de plomb. Il faut éviter de laisser séjourner dans ces poteries des aliments contenant du vinaigre ou des corps gras, qui dissolvent peu à peu le vernis plombé et donnent des sels vénéneux.

842. Terres cuites. — Les briques ordinaires, les tuiles, les fourneaux portatifs, les moules à sucre, les pots à fleurs, etc., sont faits avec des argiles marneuses mêlées de sable. La matière, réduite en pâte, est façonnée soit à la main, soit dans des moules, ou sur le tour.

Les briques, par exemple, sont faites tantôt à la main, dans des cadres rectangulaires en bois, saupoudrés de sable, tantôt à l'aide de machines, qui en font de grandes quantités à la fois. Les briques séchées à l'air sont ensuite cuites dans des fours à une température peu élevée.

Les *alcarazas* sont des sortes de bouteilles en terre cuite très-poreuse, qu'on utilise dans les pays chauds, pour rafraîchir l'eau. Lorsque ces vases sont suspendus dans un courant d'air, la vaporisation de l'eau qui suinte à leur surface devient très-active; la chaleur absorbée dans cette vaporisation est empruntée au vase, puis au liquide intérieur, dont la température s'abaisse beaucoup au-dessous de celle de l'air ambiant.

VERRES

843. Caractères. — Les verres sont des corps transparents, doués d'un

éclat caractéristique, appelé *éclat vitreux*. Ils sont durs et cassants. Chauffés, ils se ramollissent, passent par tous les états de viscosité possibles, et peuvent alors se travailler comme de la cire.

844. Composition. — Les verres sont des silicates doubles, résultant de l'union d'un silicate alcalin (de potasse ou de soude) avec un silicate de chaux, pour les verres ordinaires, et un silicate de plomb pour le cristal. Le silicate alcalin, employé seul, donnerait un verre fusible, soluble dans l'eau, et partant trop altérable. Le silicate de chaux a une tendance à la cristallisation, qui ne permet pas de l'employer isolé. En mêlant les deux silicates, on obtient un bon verre peu fusible, qui n'a plus ni la solubilité du silicate alcalin, ni la tendance à la cristallisation du silicate de chaux.

Le silicate de plomb, uni à un silicate alcalin donne, un verre plus fusible que le précédent ; ce verre est doué d'un pouvoir réfringent très-considérable; qui le fait rechercher pour un grand nombre d'usages.

Cette différence dans la composition et les propriétés des verres les divise naturellement en deux groupes : les *verres ordinaires* et le *cristal*. Nous allons en indiquer rapidement les caractères et les usages.

845. Verres ordinaires. — On peut en distinguer quatre espèces :

1° VERRE A VITRE. — C'est un silicate double de soude et de chaux, obtenu en fondant ensemble :

Sable fin	: 10 parties.
Craie blanche.	4 —
Carbonate de soude.	3 —

On ajoute ordinairement au mélange des rognures de verre.

Il a une couleur verdâtre quand on le regarde dans sa tranche. On l'emploie comme verre à vitre et comme verre à glace.

2° VERRE DE BOHÈME. — Le verre de Bohême diffère du verre ordinaire par la substitution de la potasse à la soude ; on l'obtient en mélangeant :

Quartz pur.	12 parties.
Chaux vive	2 —
Carbonate de potasse.	6 —

Il est parfaitement incolore et transparent, léger, peu fusible et très-peu altérable. C'est à ces propriétés que le verre de Bohême doit sa renommée, qui s'est maintenue depuis trois siècles. Il sert à fabriquer les objets de gobeleterie, les vases à boire, les carafes, les flacons, les cornues, etc.

3° CROWN-GLASS. — Le crown-glass est un verre analogue au verre de Bohême ; il est plus riche que ce dernier en potasse et en chaux : il est employé dans la fabrication des instruments d'optique.

4° VERRE A BOUTEILLES. — Le verre à bouteilles est fait avec de l'argile, du sable ferrugineux, des cendres et des débris de verre de toute nature. Il contient un silicate double d'alumine et de fer qui le colore en vert et le rend très-fusible ; il est altéré par les acides et même par le bitartrate de potasse que contient le vin.

846. Verres à base de plomb. — On peut également distinguer quatre espèces de verres à base de plomb :

1° CRISTAL. — C'est un silicate double de potasse et d'oxyde de plomb ; on l'obtient en fondant ensemble :

Sable fin pur.	50 parties.
Minium	20 —
Carbonate de potasse	10 —

2° FLINT-GLASS. — Le flint-glass est une espèce de cristal plus riche en oxyde de plomb :

Sable fin pur.	50 parties.
Minium.	50 —
Carbonate de potasse.	9 —

Le cristal est d'une limpidité parfaite ; il est plus dense et plus réfringent que les verres ordinaires ; on l'emploie pour la verrerie de luxe. Il est employé avec le crown-glass pour les lentilles achromatiques des instruments d'optique.

3° STRASS. — Le strass contient encore plus de plomb que les verres précédents ; c'est le plus dense et le plus réfringent de tous les verres. Il sert pour imiter le diamant et les autres pierres précieuses.

4° ÉMAIL. — L'émail est un cristal rendu opaque par du bioxyde d'étain ou du phosphate de chaux. En introduisant de petites quantités d'oxydes métalliques dans la pâte, on obtient des métaux colorés.

847. Fabrication du verre. — Les matières qui doivent entrer dans la composition du verre, mélangées en général avec les débris de verre semblable, sont soumises, sous les arches E, E d'un fourneau circulaire (fig. 325),

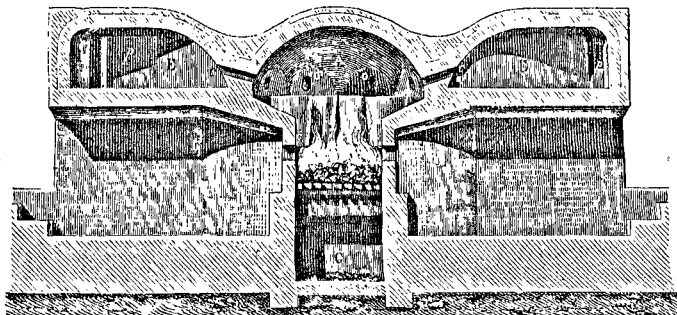


Fig. 323. — Four de verrerie.

à une première calcination, appelée *fritte*, qui détermine un commencement de combinaison. La masse frittée est introduite chaude dans des creusets en terre réfractaire, chauffés au bois, au rouge vif, dans la partie centrale.

Le mélange fond peu à peu ; on a soin d'enlever au fur et à mesure les matières étrangères, qui viennent à la surface former une écume (*scie du verre*). Au bout de cinq ou six heures, le verre fondu est devenu bien liquide, l'affinage est terminé.

Si la masse est un peu colorée par de l'oxyde de fer, on la décolore par l'addition d'un peu de bioxyde de manganèse (savon des verriers).

Quand on remplace le bois par de la houille, il faut, pour éviter la coloration que produirait la fumée, changer la forme des creusets. On emploie alors des creusets couverts (fig. 324), dont l'ouverture débouche hors du fourneau.

Quand le verre est affiné, on le puise dans le creuset à l'aide d'une canne, pour le travailler par *soufflage* ou par *moulage*, et le plus souvent par les deux procédés à la fois.

L'objet une fois fabriqué est soumis au *recuit*, c'est-à-dire qu'on le rechauffe

au rouge sombre dans un four, où il met ensuite onze heures à se refroidir; le verre qui n'a pas été recuit se brise souvent spontanément (848).

Pour colorer les verres, on fond, dans la pâte, des oxydes colorants, semblables à ceux qu'on utilise dans la peinture sur porcelaine.

848. Trempe. — Le verre, chauffé fortement et refroidi d'une manière brusque, se *trempe* et devient très-dur; *il résiste aux chocs beaucoup mieux que le verre ordinaire* (M. de la Bastie). Au moment de sa rupture le verre trempé se réduit en poudre. C'est ce que l'on démontre à l'aide des *larmes bataviques*. Ce sont des larmes de verre (fig. 525), terminées par une queue effilée; on les obtient en faisant tomber dans l'eau froide des gouttes de verre fondu. Si on vient à casser la pointe de ces larmes, toute la masse se réduit en poussière. Cet effet provient de ce que les parties superficielles, ayant été brusquement refroidies,

ont empêché le retrait qu'éprouve naturellement le verre pendant le refroidissement lent; les molécules intérieures sont restées écartées d'une manière anormale. Cet équilibre instable se détruit dès que la résistance opposée par l'enveloppe extérieure cesse en un point quelconque. Les *fioles philosophiques* ou *flacons de Bologne* (fig. 526) sont des flacons très-épais, dont le refroidissement a de même été très-rapide. Frappées extérieurement, elles résistent, mais elles se réduisent en poussière quand on laisse tomber dans leur intérieur un corps dur, capable de les rayer. Lorsque la trempe ne se produit que sur une partie de l'objet en verre, il en résulte un défaut d'homogénéité qui donne au verre une grande fragilité. C'est pour éviter les inconvénients de la trempe partielle qu'on prend la précaution de *recuire* le verre (847).

849. Propriétés chimiques. — Les verres maintenus longtemps à une température voisine de celle de leur fusion perdent peu à peu leur transparence; ils se dévitrifient. Cette propriété est surtout très-marquée dans le verre à bouteilles. Il devient rapidement opaque, blanc, très-dur et à peu près infusible; il ressemble alors à la porcelaine: de là le nom de *porcelaine de Réaumur*, qu'on lui a donné souvent.

L'oxygène et l'air sec n'ont pas d'action sur le verre. L'air humide agit sur lui à la longue, ainsi que le prouve l'altération des vitres dans les vieux bâtiments.

Les corps réducteurs, comme le charbon, n'ont d'action que sur les verres à base de plomb, qui deviennent gris noirâtre. L'eau froide agit à la longue sur le verre et lui enlève de l'alcali; l'eau bouillante agit plus rapidement: aussi peut-on facilement constater une réaction alcaline dans l'eau qui a bouilli quelques instants avec du verre pulvérisé.

Les alcalis agissent lentement: ils dissolvent la silice du verre ordinaire. Les acides s'emparent des alcalis et mettent en liberté de la silice gélatineuse. L'acide fluorhydrique attaque les verres en formant du fluorure de silicium, des fluorures alcalins et de l'eau.

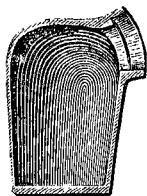


Fig. 524. — Creuset couvert pour four à la houille.



Fig. 525. — Larmes bataviques.



Fig. 526. — Fioles philosophiques.

CHAPITRE VIII

MAGNÉSIUM. — ZINC. — GALLIUM.

MAGNÉSIUM (Mg)

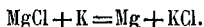
Équiv. en poids = 12.

850. État naturel. — Le magnésium n'existe pas à l'état libre dans la nature, mais il y est très-abondant à l'état de combinaison avec le chlore ou avec l'oxygène. Le chlorure de magnésium existe dans les eaux de la mer, dans les mines de Strassfurt, etc.

Uni à l'oxygène, le magnésium forme la magnésie; cet oxyde, combiné avec l'acide carbonique, donne un carbonate, qui existe, soit isolé, soit uni à la craie, et constituant alors la *dolomie*. — Les eaux de Sedlitz, en Bohême, celles d'Epsom, en Angleterre, doivent au sulfate de magnésie leurs propriétés purgatives.

Un grand nombre de silicates contiennent aussi de la magnésie. Tels sont le *talc*, la *serpentine*, la *Pierre ollaire* des environs de Côme, la *craie de Briançon*, l'*écume de mer*, etc.

851. Préparation. — Le magnésium a été obtenu à l'aide de la pile, à l'état d'amalgame, par Davy, en 1808; mais on n'avait pas pu le séparer du mercure. Ce métal a été isolé, pour la première fois, en 1829, par M. Bussy, en décomposant le chlorure de magnésium par le potassium¹:



Plus tard, en 1845, M. Bunsen a préparé le magnésium en décomposant par la pile le chlorure de magnésium fondu.

852. Préparation industrielle. — La préparation industrielle du magnésium est due à MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Caron.

600 grammes de chlorure de magnésium et 100 grammes de sodium en petits morceaux sont projetés, avec du chlorure de potassium et du fluorure de calcium, dans un creuset de fer préalablement chauffé au rouge. On ferme le creuset avec son couvercle, il se manifeste une réaction vive indiquée par un bruit strident, et le magnésium est produit².

¹ Cette préparation est une application du procédé employé par M. Vöhler le premier pour la préparation de l'aluminium et des autres métaux terreux :

$\text{Mg} + \text{Cl} = \text{MgCl}$ dégage 75,500°. $\text{Na} + \text{Cl} = \text{NaCl}$ dégage 97,500°. $\text{K} + \text{Cl} = \text{KCl}$ dégage 105,000°.

² On peut facilement faire en petit cette préparation dans les cours, en mettant dans un creuset de platine des couches alternatives de sodium et de chlorure de magné-

Le métal est disséminé en petits grains dans l'excès de chlorure de magnésium non décomposé, et dans le chlorure de sodium provenant de la réaction même. C'est pour faciliter la réunion de ces grains en masses plus grosses qu'on augmente la fluidité de la gangue par l'addition du chlorure de potassium et du chlorure de calcium. Le magnésium réuni en lingots n'est pas encore pur, il renferme toujours un peu de silicium qui le rend cassant et diminue son éclat. La purification repose sur sa volatilité, découverte par MM. Deville et Caron. Le magnésium, fortement chauffé, se réduit, vers 1000°, en vapeurs qui, entraînées par un courant d'hydrogène, vont se condenser dans les parties froides de l'appareil.

On remplace aujourd'hui le chlorure de magnésium par le chlorure double de magnésium et de sodium. La distillation du métal se fait dans des vases de fer remplis de gaz hydrogène.

853. Propriétés physiques. — Le magnésium pur est un métal aussi blanc que l'argent, il en possède l'éclat; sa densité est 1,75; il pèse donc six fois moins que l'argent. Il fond à peu près à la même température que le zinc, c'est-à-dire vers 120°, et distille comme lui aux environs de 1000°. Le magnésium est malléable quand il est bien pur; il se laisse réduire en lames minces. Il est très-peu ductile, par suite de sa faible ténacité. Pour l'obtenir sous forme de fils, comme on le rencontre dans le commerce, il faut comprimer le métal à l'aide d'une presse hydraulique dans un moule en acier, chauffé et portant à sa partie inférieure une ouverture de diamètre égal à celui du fil que l'on veut obtenir. Le métal, soumis à cette pression, ne trouvant d'autre issue que cette petite ouverture, en sort sous forme de fils.

854. Propriétés chimiques. — Le magnésium est inaltérable dans l'air sec, il s'oxyde dans l'air humide ($Mg + O + H_2O = MgO, H_2O$ dégage 74,900°). Chauffé au contact de l'air ou dans l'oxygène, il s'enflamme et brûle avec une lumière éblouissante. Si on projette de la limaille de magnésium dans la flamme d'une lampe à alcool, on obtient de magnifiques étincelles qui brillent comme des étoiles. Le magnésium, légèrement chauffé, brûle dans le chlore, dans la vapeur de brome et dans la vapeur d'iode.

Lorsqu'on fait passer, dans un tube de verre, de la vapeur d'eau sur du magnésium chauffé avec une forte lampe à alcool ou à gaz, on voit le métal brûler avec un vif éclat en donnant de la magnésie.

Le magnésium décompose l'eau, même en présence des acides les plus faibles, tels que l'acide carbonique, par exemple (II. Deville et Caron).

Par toutes ses propriétés chimiques le magnésium ressemble au zinc : ses réactions ne diffèrent de celles de ce métal que par l'énergie qui est plus grande, et place le magnésium entre le zinc et les alcalis.

855. Applications. — L'éclat de la flamme du magnésium en a fait

sium, puis fixant le couvercle à l'aide de fil de fer ou de platine, et chauffant le tout sur une forte lampe à alcool ou à gaz. La réaction se produit au bout de quelques minutes et le creuset est porté à l'incandescence par la chaleur dégagée.

proposer l'emploi pour l'éclairage. Un fil de $\frac{1}{4}$ millimètre de diamètre répand, en brûlant, autant de lumière que 74 bougies ordinaires du poids de 100 grammes chacune. Dans l'oxygène, cette lumière est plus vive encore. M. Bunsen a constaté que 0^{gr},1 de magnésium, brûlant dans l'oxygène, produit un éclat égal à celui de 110 bougies, quoique la surface incandescente soit 7 à 8 fois plus petite que celle de la flamme d'une bougie.

On a proposé l'emploi de la lumière du magnésium pour l'éclairage des mines et de tous les travaux qui doivent se faire sous terre ou pendant la nuit. On peut s'en servir pour les signaux en mer et sur les côtes. Une lampe au magnésium suffit pour les expériences d'optique.

Mais l'éclat n'est peut-être pas la qualité la plus précieuse de la lumière du magnésium ; ses propriétés chimiques sont plus curieuses encore, et depuis quelque temps déjà elles se prêtent à une importante application. La lumière du magnésium, analysée par le prisme, donne un spectre très-riche en lumière verte et en lumière bleue ; il contient, de plus, dans la partie obscure au delà du violet, beaucoup de rayons qui ont une grande puissance chimique. On a calculé que la lumière que nous envoie le soleil, dans le jour le plus pur, ne contient que 36 fois autant de rayons chimiques qu'en contiendrait un fil de magnésium, produisant une flamme égale au diamètre apparent du soleil.

La lumière du magnésium peut donc être substituée avec avantage à tous les éclairages artificiels, dans les cas où on a besoin de l'intervention des rayons chimiques. Elle fait détoner instantanément un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène (Lallemand) ; elle se prête surtout avec une merveilleuse facilité à la photographie ; elle agit aussi rapidement que la lumière électrique, sans entraîner toutes les complications de la pile. On peut s'en servir pour reproduire les voûtes accidentées des grottes ou des catacombes, les anciennes sculptures de nos monuments les plus sombres, l'intérieur des cathédrales gothiques, etc. On l'a utilisée pour photographier les chambres des pyramides d'Égypte.

Les applications de la lumière du magnésium se multiplieraient bien davantage, si, au procédé actuel de préparation du métal, on arrivait à en substituer un autre plus économique, analogue à celui qui sert pour la préparation du zinc.

MAGNÉSIE (MgO)

856. Préparation. — On prépare la magnésie en calcinant la magnésie blanche des pharmaciens, ou hydrocarbonate de magnésie. Il se dégage de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique ; il reste une poudre blanche très-légère, qui n'est autre que la *magnésie calcinée*.

857. Propriétés. — La magnésie est une matière blanche, infusible à toutes les températures de nos fourneaux. Sa densité est 2,5.

Elle est excessivement peu soluble dans l'eau ; 1 litre d'eau dissout seu-

lement de 1 à 2 décigrammes de magnésie. Cette dissolution de magnésie a une faible réaction alcaline; elle ramène au bleu le tournesol rougi.

En contact avec une petite quantité d'eau, la magnésie forme un hydrate $MgO, 110$: c'est lui qui se précipite quand on verse de la potasse dans une dissolution d'un sel de magnésie. L'hydrate de magnésie, exposé à l'air, en absorbe l'acide carbonique et se change en carbonate.

La magnésie est indécomposable par la pile ainsi que par le charbon et le potassium, ce qui la distingue des oxydes alcalins, ainsi que de la baryte et de la chaux. C'est une base énergique qui neutralise les acides, même les plus forts. Fortement calcinée, elle devient plus lentement soluble dans l'eau et même dans les acides :

858. Applications. — La magnésie caustique est employée à petite dose pour saturer les acides qui se développent quelquefois dans l'estomac et produisent les *aigreurs*. A la dose de 10 à 15 grammes et délayée dans l'eau, elle sert de purgatif.

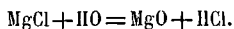
C'est le contre-poison des acides en général et de l'acide arsénieux en particulier, avec lequel elle constitue un arsénite de magnésie insoluble.

Pour ces différents usages, il faut avoir soin d'employer de la magnésie préparée à basse température, la magnésie fortement calcinée n'étant, comme nous l'avons dit, que très-lentement soluble.

CHLORURE DE MAGNÉSIUM ($MgCl$)

859. Préparation. — On obtient le chlorure de magnésium hydraté en dissolvant la magnésie blanche dans l'acide chlorhydrique, et évaporant lentement la dissolution concentrée; il se dépose des prismes obliques à base rhombe, dont la composition est représentée par la formule : $MgCl + 6H_2O$.

On ne peut pas obtenir le chlorure anhydre par ce procédé, car, si on chauffe ces cristaux pour les déshydrater, ils se décomposent en acide chlorhydrique qui se dégage, et en magnésie qui reste :



Pour avoir le chlorure de magnésium anhydre, il faut ajouter du chlorhydrate d'ammoniaque à la dissolution de chlorure hydraté; il se forme alors un chlorure double de magnésium et d'ammonium, assez stable pour être complètement desséché sans décomposition. Si on chauffe ensuite, au rouge, le chlorure double sec, le sel ammoniac se volatilise, et le chlorure de magnésium anhydre fond. Il donne par refroidissement une masse de lamelles cristallines, enchevêtrées les unes dans les autres.

Ce chlorure anhydre est excessivement déliquescent, aussi ne peut-on le conserver que dans des flacons bien bouchés.

Le chlorure de magnésium existe dans les eaux de la mer et dans celles d'un grand nombre de sources. Aussi, quand on distille l'eau de mer pour les équipages des navires, par exemple, on ne doit pas pousser la

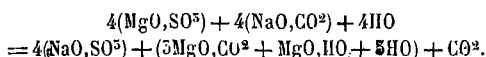
distillation trop loin, pour éviter le dégagement d'acide chlorhydrique qui résulterait de la décomposition du chlorure de magnésium.

La *carnallite* ($KCl + 2MgCl + 12H_2O$) existe en prismes rhomboïdaux obliques.

CARBONATE DE MAGNÉSIE ((MgO, CO_2))

860. Préparation. — Le carbonate de magnésie se rencontre dans la nature cristallisé en rhomboédres, dont les angles sont très-peu différents de ceux du spath d'Islande. On le trouve plus fréquemment à l'état de carbonate double de magnésie et de chaux, appelé *dolomie* ($CaO, CO_2 + MgO, CO_2$).

Dans les laboratoires, on prépare un hydrocarbonate de magnésie en versant un excès de carbonate de soude dans une dissolution bouillante de sulfate de magnésie; il se dégage de l'acide carbonique et il se forme un dépôt blanc gélatineux qui, filtré, lavé et séché, se présente sous forme d'une masse blanche, douce au toucher et d'une extrême légèreté: c'est la *magnésie blanche* des pharmaciens; elle se trouve dans le commerce sous forme de briquettes carrées. La réaction est la suivante:



La magnésie blanche est formée d'un carbonate et d'un hydrate de magnésie: aussi l'appelle-t-on *hydrocarbonate de magnésie*.

La magnésie blanche est insoluble dans l'eau pure, mais elle se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique; la solution ainsi obtenue abandonne, par évaporation, du carbonate de magnésie hydraté. Si l'évaporation se fait à une douce température, les cristaux ont pour composition $MgO, CO_2 + 3H_2O$. Si, au contraire, l'évaporation se fait à basse température, on obtient, d'après M. Fritsche, des cristaux dont la formule est $(MgO, CO_2 + 5H_2O)$.

Ces deux carbonates perdent leur eau sous l'influence d'une température peu élevée, et donnent du carbonate anhydre, mais non cristallisé.

Pour préparer artificiellement le carbonate de magnésie anhydre cristallisé, de Sénarmont plaçait une dissolution de sulfate de magnésie dans un tube de verre à parois épaisses, et dans ce tube il en introduisait un second plus étroit, contenant une dissolution de carbonate de soude qui ne pouvait se mélanger à la première. Il fermait ensuite le premier tube à la lampe après y avoir raréfié l'air et le chauffait à 160° . A cette température, en retournant le tube de manière à mélanger la liqueur, il obtenait de petits cristaux rhomboédriques de carbonate anhydre.

La dolomie ($MgO, CO_2 + CaO, CO_2$) n'a pas été reproduite artificiellement.

SULFATE DE MAGNÉSIE ($MgO, SO_4 + 7H_2O$)

861. État naturel. — **Préparation.** — Le sulfate de magnésie se

trouve en dissolution dans les eaux de la mer et dans celles de certaines sources minérales, tels que celles d'Epsom en Angleterre, et de Sedlitz en Bohême. Il suffit d'évaporer les eaux de ces sources pour obtenir du sulfate de magnésie. On explique la formation de ce sulfate naturel par l'infiltration d'eaux chargées de sulfate de chaux, dans des roches formées de carbonate de magnésie hydraté ou de dolomie hydratée; il se produit alors une double décomposition, donnant naissance à du sulfate de magnésie et à du carbonate de chaux. On reproduit facilement cette réaction en faisant filtrer plusieurs fois une dissolution de sulfate de chaux sur du carbonate de magnésie hydraté, ou sur de la dolomie contenant un peu de carbonate hydraté, réduite en poudre, et tassée dans une allonge placée sur le col d'un flacon. Quand on a renouvelé plusieurs fois la filtration, l'eau ne contient plus que du sulfate de magnésie.

Dans les laboratoires, on prépare rapidement ce sel en traitant la dolomie par l'acide sulfurique étendu; il se dégage de l'acide carbonique, et il se forme du sulfate de chaux très-peu soluble et du sulfate de magnésie. En concentrant à l'ébullition, la petite quantité de sulfate de chaux dissoute se dépose, et il ne reste dans la liqueur que du sulfate de magnésie qui cristallise par refroidissement.

Si la cristallisation se fait à la température ordinaire, le sulfate a pour formule : MgO,SO^5+7H_2O , prismes droits à base rhombe; les cristaux qui se déposent à 0 ont pour formule : MgO,SO^5+12H_2O . Au-dessus de 50°, on a des prismes obliques, dont la composition est : MgO,SO^5+6H_2O .

862. Propriétés. — Le sulfate de magnésie cristallisé se présente sous forme de petites aiguilles, d'une saveur amère, solubles dans l'eau. Soumis à l'influence de la chaleur, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, puis en perd une partie, redevient solide et ne conserve plus à 152° qu'un seul équivalent d'eau. Il l'abandonne à 210° et subit la fusion ignée au rouge.—Il se décompose lentement au rouge blanc.

Le sulfate de magnésie se combine avec les sulfates de potasse, d'ammoniaque ou de zinc, pour former des sels doubles isomorphes du sulfate de magnésie, et ne différant de ce dernier qu'en ce qu'un équivalent d'eau a été remplacé par un équivalent du second sulfate; ainsi la formule du sulfate double de magnésie et de potasse est : (MgO,SO^5+KO,SO^5+6H_2O) .

Le sulfate de magnésie est employé comme purgatif (15 à 50 gr.). On l'utilise aussi pour la préparation de la magnésie blanche.

863. Phosphate ammoniaco-magnésien ($2MgO,2NH_4O,PhO^5+12H_2O$). — Ce sel s'obtient en ajoutant à une dissolution de sulfate de magnésie du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'ammoniaque et enfin une dissolution de phosphate de soude ordinaire. Il se forme au bout de quelques instants un précipité cristallin, grenu, insoluble dans l'eau

Ce phosphate, soumis à l'action de la chaleur, se décompose; il se dégage de l'ammoniaque et il reste du pyrophosphate de magnésie 2MgO , PhO^3 . C'est à cet état que l'on dose d'ordinaire la magnésie.

Le phosphate ammoniaco-magnésien existe dans quelques calculs urinaires et dans l'urine putréfiée.

864. Phosphate de magnésie. — En versant de l'acide phosphorique dans une dissolution d'acétate de magnésie, ou en mêlant des dissolutions chaudes de sulfate de magnésie et de phosphate de soude, on obtient un précipité MgO , 2HO , $\text{PhO}^3 + 14\text{HO}$.

Ce corps est un peu soluble dans l'eau froide. L'action prolongée de l'eau bouillante le décompose en acide phosphorique, qui reste en dissolution, et en phosphate tribasique 3MgO , $\text{PhO}^3 + 7\text{HO}$.

Il se rencontre dans la nature combiné avec du chlorure ou du fluorure de magnésium et est appelé wagnérite (3MgO , $\text{PhO}^3 + \text{MgCl}$). Ce minéral a été reproduit par MM. H. Deville et Caron.

865. Caractères des sels de magnésie. — Les sels de magnésie se distinguent de ceux qui nous restent à étudier, en ce qu'ils ne précipitent ni par l'acide sulfhydrique, ni par les sulfures alcalins. Ils précipitent par les carbonates de potasse ou de soude, ainsi que par la potasse ou la soude caustique. L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque ne précipitent que partiellement les sels de magnésie purs; ils ne donnent pas de précipité quand la dissolution du sel magnésien est additionnée d'une grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque. La magnésie se distingue ainsi de la baryte et de la chaux, qui précipitent toujours par le carbonate d'ammoniaque.

ZINC (Zn=53)

Les propriétés chimiques du zinc forcent à rapprocher ce métal du magnésium, avec lequel il présente de nombreuses analogies.

866. État naturel. — Extraction. — Le zinc n'est connu en Europe que depuis le douzième siècle. Il fut importé de la Chine et des Indes: aussi l'a-t-on longtemps appelée *étain des Indes*. Ce n'est que depuis la fin du dix-huitième siècle qu'on le prépare en Europe.

Le zinc se trouve dans la nature à l'état de sulfure de zinc (blende) ou de carbonate de zinc (calamine), souvent mêlé avec du silicate. Ces minerais sont abondants en Angleterre, dans la haute Silésie et en Belgique entre Liège et Aix-la-Chapelle. On en rencontre aussi de petites quantités en France, dans les départements du Lot et du Gard.

TRAITEMENT PRÉLIMINAIRE. — Pour extraire le zinc de ses minerais, on commence par leur faire subir un traitement préliminaire qui les amène à l'état d'oxyde de zinc et les rend plus faciles à diviser:

La *blende*, chauffée au contact de l'air, subit un *grillage* qui en transforme le soufre en acide sulfureux, et le métal en oxyde.

La *calamine*, fortement calcinée, abandonne de l'eau et de l'acide carbonique et se transforme en oxyde.

RÉDUCTION. — Le minerai, ainsi préparé, est mêlé avec son volume de houille sèche, en petits fragments, et soumis à l'action d'une température élevée; l'oxyde de zinc se réduit, et le métal distille en même temps que de l'oxyde de carbone se dégage.

Les procédés employés dans les divers pays ne diffèrent que par la forme des appareils dans lesquels on chauffe ce mélange.

Près de *Liège*, dans les usines de la *Vieille-Montagne*, les cornues sont des cylindres de terre réfractaire *a* (fig. 327) fermés par un bout et ouverts par l'autre; on en place 48 dans chaque four, et quatre fours adossés communiquent avec une même cheminée. A l'extrémité inférieure de ces cornues, légèrement inclinées, on adapte un tuyau de fonte *b*, sur lequel on fixe une allonge en tôle *c*, pour condenser le zinc.

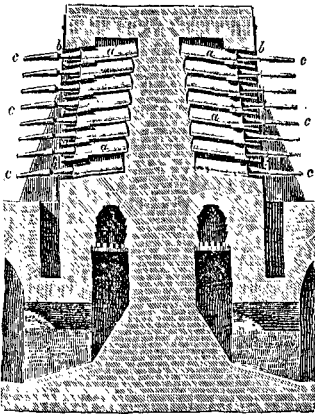


Fig. 327. — Extraction du zinc à la Vieille-Montagne.

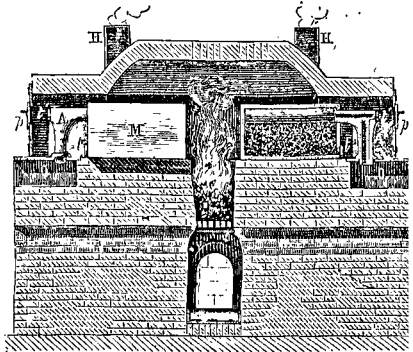


Fig. 328. — Extraction du zinc en Silésie.

Au bout de deux heures de chauffe, on enlève les allonges et on fait écouler dans des poches en fer le métal liquide qui s'est condensé dans le tube de fonte. On remet ensuite l'allonge, et on continue à chauffer en enlevant le zinc de 2 heures en 2 heures, jusqu'à ce que la distillation cesse. A ce moment, on recharge les cornues d'un nouveau mélange, et le four marche d'une manière continue.

En *Silésie*, les cornues ont la forme de mouffles *M* (fig. 328), chauffées par un foyer placé au milieu du four. Le métal distille par une allonge *A*, et va se condenser dans un récipient inférieur *O*.

En *Angleterre*, la réduction se fait dans un four analogue à celui des verriers, contenant des creusets *I* dont le fond est percé d'un trou dans

lequel passe un tube vertical *h* (fig. 329) fermé par un tampon de bois qui

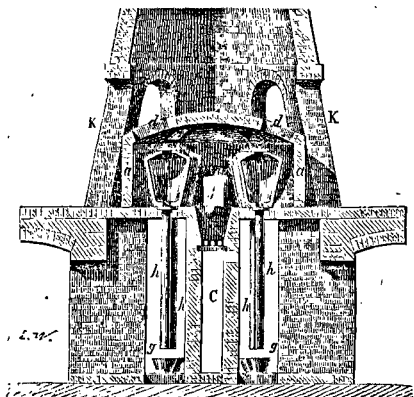


Fig. 329. — Extraction du zinc en Angleterre.

se carbonise et sert de filtre pour la vapeur de zinc. Ce tube descend dans un réservoir extérieur. La vapeur de zinc se condense dans ce réservoir; c'est une distillation appelée *per descensum*, par opposition à la distillation *per ascensum*, employée à Liège et en Silésie.

Le zinc ordinaire est loin d'être pur; il contient les impuretés qui se trouvaient dans le minerai et dans le charbon qui ont servi à son extraction. Il renferme en général des traces de fer, de

cuivre, de plomb et de calcium, en même temps que de l'arsenic, du soufre et du charbon. On le sépare de la majeure partie des métaux fixes et du charbon, par une distillation effectuée en chauffant le zinc impur au rouge blanc dans une cornue tubulée. La vapeur sortant par la tubulure latérale se condense dans un tube et tombe dans un récipient contenant de l'eau. On ajoute, de temps en temps, du zinc par la tubulure verticale. Comme il retient encore du soufre, du cadmium et de l'arsenic, on doit le fondre avec un peu de nitre, qui oxyde le soufre et l'arsenic, puis le distiller de nouveau, en mettant de côté les premiers produits de la distillation qui contiennent le cadmium. Si l'on voulait avoir du zinc tout à fait pur, il faudrait réduire par du charbon l'oxyde de zinc *pur*.

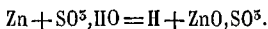
867. Propriétés physiques. — Le zinc est un métal d'un blanc légèrement bleuâtre, à texture cristalline. Il est cassant à la température ordinaire, mais il devient ductile et malléable entre 100° et 150°; on peut alors le laminier en feuilles minces. Au-dessus de cette température il redevient cassant; à 200°, il peut être pulvérisé dans un mortier.

Le zinc fond vers 410° et entre en ébullition à 1040°. La densité du zinc fondu est 6,87; elle s'élève à 7,2 par le martelage.

868. Propriétés chimiques. — Le zinc est inaltérable à froid et dans l'air sec. Au contact de l'air humide, il se recouvre d'une couche imperméable d'hydrocarbonate d'oxyde de zinc, qui préserve de toute altération le reste du métal. Chauffé à sa température d'ébullition, le zinc s'enflamme et brûle avec une flamme blanche très-éclatante, en donnant de l'oxyde infusible, qui se répand dans l'air en flocons légers.

Le zinc *pur* décompose l'eau à une température supérieure à 100°. Il

ne la décompose que très-lentement à froid, en présence des acides, parce que les bulles d'hydrogène adhèrent au métal et interceptent son contact avec le liquide. Si le zinc ordinaire décompose rapidement à froid l'eau acidulée par l'acide sulfurique, cela tient à la présence dans ce zinc de métaux électro-négatifs par rapport à lui, et sur lesquels les bulles d'hydrogène électro-positif viennent se dégager. Le zinc pur, mis en contact avec un métal comme le cuivre ou le plomb, attaque rapidement l'eau acidulée :



L'existence du plomb, et d'autres métaux étrangers, dans le zinc du commerce, explique le résidu que laisse le métal, quand on le dissout dans un acide étendu.

Le zinc attaque les dissolutions bouillantes de potasse ou de soude avec dégagement d'hydrogène, et formation d'oxyde de zinc qui s'unit à l'alcali, vis-à-vis duquel il joue le rôle d'acide :



Le zinc précipite de leurs dissolutions les métaux moins oxydables, comme le cuivre, le plomb, le mercure ou l'argent.

869. Usages. — Le zinc, réduit en feuilles minces, sert pour la couverture des toits. Le palais de l'industrie, les halles centrales, plusieurs théâtres et gares de chemins de fer sont couverts en zinc. Les feuilles de zinc employées pour cet usage ont 0^{mm},87 d'épaisseur; elles produisent une charge de 6 kilogrammes par mètre carré et de 8 kilogrammes avec les accessoires. Une même surface couverte en ardoises supporterait une charge de 25 kilogrammes, et couverte en tuiles une charge de 85 kilogrammes. La charge des murs d'une construction couverte en zinc est quatre fois moindre que si elle était couverte en ardoises et douze fois moindre que si elle était couverte en tuiles.

On emploie également le zinc pour faire des gouttières, des bassins, des baignoires. On avait songé à l'employer pour les ustensiles de cuisine, mais on a dû y renoncer, parce qu'avec les acides il forme des sels vénéneux.

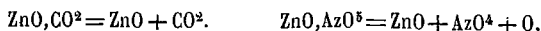
Le zinc est l'élément électro-positif des piles utilisées dans l'industrie. Pulvérisé, il est employé dans les feux d'artifice pour produire des étoiles brillantes. Indépendamment de ses applications à l'état libre, il entre dans la constitution d'alliages importants : le *maillechort* est composé de zinc, de cuivre et de nickel (524); le *laiton* ou cuivre jaune est un alliage de cuivre et de zinc. On le prépare en fondant les deux métaux ensemble dans des creusets.

Le *fer galvanisé* employé pour les fils télégraphiques, etc., n'est que du fer recouvert de zinc par immersion dans un bain de ce métal. Le fer se trouve ainsi protégé contre la rouille, même dans les points où il pourrait être mis accidentellement à nu, parce que le zinc est électro-

positif par rapport à lui. L'altération du zinc n'est d'ailleurs que superficielle, car l'hydrocarbonate formé protège ce métal.

OXYDE DE ZINC ($ZnO=44$)

870. Préparation. — 1° Dans les laboratoires, on prépare l'oxyde de zinc par la calcination du carbonate ou de l'azotate d'oxyde de zinc. Les réactions qui lui donnent naissance sont :



Quelquefois on produit l'oxyde de zinc en chauffant au rouge du zinc métallique dans un creuset ouvert ; la vapeur de zinc brûle au contact de l'air, et l'oxyde blanc formé se répand dans l'atmosphère sous forme

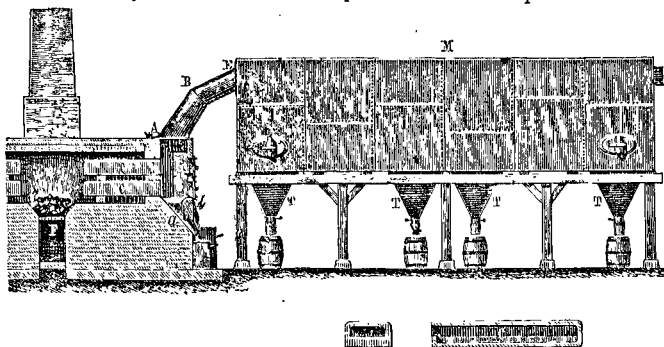


Fig. 550. — Fabrication du blanc de zinc.

de flocons neigeux auxquels on a donné les noms de *pompholix*, *nihil album*, et *lana philosophica*.

2° Dans l'industrie, c'est toujours par l'oxydation directe du métal que l'on prépare l'oxyde de zinc ($Zn + O = ZnO$ dégage 43,200 cal.).

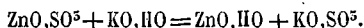
Le zinc, fortement chauffé dans des cornues en terre C (fig. 550) se vaporise, et ses vapeurs, brûlées par un courant d'air G, donnent de l'oxyde qui se dépose dans de grandes caisses M. Les parties qui tombent les premières sont pulvérulentes, elles constituent le *blanc de zinc*. L'oxyde qui se dépose plus loin est beaucoup plus léger; il est floconneux; on l'appelle *blanc de neige*.

871. Propriétés. — L'oxyde de zinc est blanc. Il devient jaune quand on le chauffe, et reprend sa couleur blanche en se refroidissant. Il est infusible et fixe, à toutes les températures de nos fourneaux. L'eau en dissout $\frac{1}{1000000}$ de son poids.

L'oxyde de zinc est réductible par le charbon et par l'hydrogène :



Il forme avec l'eau un hydrate ZnO,HO que l'on obtient facilement en versant de la potasse ou de la soude dans un sel de zinc :

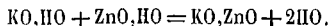


L'oxyde de zinc calciné n'absorbe pas l'acide carbonique de l'air, mais cet acide est absorbé rapidement par l'hydrate d'oxyde de zinc.

Les acides énergiques, comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide azotique, dissolvent facilement l'oxyde de zinc ou son hydrate.

L'oxyde de zinc est un oxyde *indifférent*, il joue le rôle de base vis-à-vis des acides, le rôle d'acide vis-à-vis des alcalis.

Les *alcalis* en dissolution, même étendue, dissolvent l'hydrate d'oxyde de zinc en formant des zincates :



Aussi, quand on verse un excès de potasse, de soude ou d'ammoniaque, dans un sel de zinc, le précipité qui s'était formé d'abord se redissout.

L'oxyde de zinc calciné n'est que difficilement attaqué par les dissolutions alcalines, mais il est rapidement dissous par les alcalis fondus.

872. Applications. — Le blanc de zinc remplace avantageusement, dans la peinture, le blanc de plomb, grâce à la propriété qu'il a de ne pas noircir, comme ce dernier, sous l'influence de l'acide sulfhydrique. Sa fabrication n'offre, d'ailleurs, aucun des dangers auxquels celle de la céruse expose les ouvriers.

Le blanc de zinc doit être délayé dans l'huile de lin ordinaire, que l'on rend siccativ en y ajoutant environ 5 pour 100 d'huile de lin préalablement chauffée, à 200°, avec du bioxyde de manganèse ou un sel de protoxyde de manganèse. La peinture au blanc de zinc, très-bonne pour la décoration du bois, des pierres ou des métaux, dans l'intérieur des bâtiments, ne résiste pas aussi bien que la céruse aux intempéries de l'air.

On peut obtenir une peinture résistant bien à l'air et à l'humidité en délayant l'oxyde de zinc dans une dissolution concentrée, à 58° Baumé de chlorure de zinc, additionné d'un peu de carbonate de soude (Sorel). Il se forme un oxychlorure blanc, insoluble, qui, appliqué sur le bois ou le fer, sèche en moins de deux heures, et couvre autant que la céruse¹. Il a été employé avec avantage dans le port militaire de Brest.

L'oxyde de zinc, délayé dans l'azotate de cobalt et chauffé au rouge, donne une couleur verte connue sous le nom de vert de Rihmann.

SULFURE DE ZINC (ZnS)

873. État naturel. — Préparation. — Le sulfure de zinc (*blende*) est un corps dimorphe, comme l'onit démontré MM. II. Sainte-Claire Deville et L. Troost. On produit du sulfure de zinc artificiel, cristallisé

¹ L'idée de remplacer la céruse par le blanc de zinc a été proposée dès 1779 par un chimiste de Dijon, nommé Courtois. En 1783, Guyton de Morveau démontrait tout l'avantage qu'il y aurait à faire cette substitution, tant sous le rapport de l'hygiène que sous celui de la conservation de la peinture; mais, malgré les encouragements donnés en 1802 par l'Académie des sciences, tous les efforts restèrent infructueux, jusqu'à 1849, où M. Leclair, entrepreneur de peinture à Paris, reprenant les travaux anciens, réussit à faire adopter le blanc de zinc.

en prismes hexagonaux réguliers, par la fusion du sulfate de zinc avec du sulfure de baryum et du fluorure de calcium à haute température, ou par l'action d'un courant lent d'hydrogène sur le sulfure amorphe fortement chauffé. La forme octaédrique était seule connue. M. Friedel a constaté l'existence de la blende hexagonale dans la nature.

Le sulfure hydraté, obtenu en précipitant une dissolution d'un sel de zinc par un sulfure alcalin, est blanc. C'est le seul sulfure insoluble qui soit de cette couleur : aussi ce caractère est-il constamment employé pour reconnaître la présence d'un sel de zinc.

Le sulfure de zinc, chauffé au contact de l'air, s'oxyde en donnant du sulfate d'oxyde de zinc, si la température est peu élevée, ou de l'oxyde de zinc et de l'acide sulfureux à haute température.

On emploie à la place de céruse un mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryte obtenu par la double décomposition du sulfate de zinc et du sulfure de baryum.

CHLORURE DE ZINC (ZnCl)

874. Préparation. — On prépare le chlorure de zinc dans les laboratoires en dissolvant des rognures de zinc dans l'acide chlorhydrique. Le chlorure en dissolution ainsi obtenu est évaporé, puis calciné ; il perd toute son eau sans se décomposer et constitue le *beurre de zinc*.

Dans l'industrie, on prépare ce corps en dissolvant dans l'acide les *crasses*, mélange de zinc et d'oxyde de zinc, qui se forment à la surface du métal chauffé pour la galvanisation du fer, et sur les bords des cornues qui servent à la préparation du blanc de zinc.

875. Propriétés. — Le chlorure de zinc anhydre est un corps solide blanc, fusible vers 250° et volatil au rouge. Il est extrêmement avide d'eau ; exposé à l'air, il en absorbe rapidement la vapeur, et se liquéfie peu à peu. Sa dissolution est employée pour décaper les surfaces métalliques que l'on veut souder à l'étain. Mêlé à de l'oxyde de zinc ou à du sulfate de baryte et de la fécule, il forme une espèce de stuc très-dur.

ZnCl dégage 22,080 calories en se combinant avec 1^{er} de AzH³, 34,000 calories en se combinant avec 2AzH³ et 44,940 calories en se combinant avec 3AzH³ (M. Isambert).

SULFATE DE ZINC (ZnO,SO⁵ + 7H₂O)

876. Préparation. — Le sulfate de zinc ou *vitriol blanc*, *couperose blanche*, s'obtient dans les laboratoires, en dissolvant des rognures de zinc dans de l'acide sulfurique étendu ; il constitue le résidu de la préparation de l'hydrogène. Il s'en produit également dans les piles ordinaires.

Dans l'industrie, le sulfate de zinc s'obtient par le grillage du sulfure de zinc à basse température. On en prépare de grandes quantités à Rammelsberg (Hanovre), dans l'exploitation d'une galène mêlée de sulfures de cuivre, d'argent, de zinc et de fer. Les parties les plus riches en

sulfure de zinc sont grillées, et le produit du grillage fournit, quand on le lave, un mélange de sulfate de zinc et de sulfate de fer. Ce mélange, desséché et calciné, donne de l'acide sulfurique qui distille, et laisse un résidu formé de colcothar et de sulfate de zinc. On dissout le sulfate, qui cristallise ensuite par évaporation. Pour purifier ce sulfate, qui retient toujours un peu de fer, on le traite d'abord par un courant de chlore, qui transforme le protoxyde de fer en sesquioxyde, puis on fait bouillir la liqueur avec un excès d'oxyde de zinc, qui déplace ce sesquioxyde.

877. Propriétés. — Le sulfate de zinc cristallisé a pour formule $ZnO,SO^5 + 7H_2O$. Les cristaux sont des prismes droits, à base rectangle, terminés par des pyramides rectangulaires. Ils sont incolores. Leur saveur est âcre et styptique. Ils sont efflorescents dans l'air sec.

Le sulfate de zinc se dissout dans 2, 5 fois son poids d'eau froide.

A 100°, il se dissout dans son eau de cristallisation; souvent on utilise cette propriété, dans le commerce, pour rendre son transport plus commode : on verse le sulfate fondu dans des moules carrés.

Soumis à l'action de la chaleur, il perd à 238° son dernier équivalent d'eau de cristallisation, puis se décompose au rouge vif en acide sulfurique, acide sulfureux et oxygène; il laisse comme résidu de l'oxyde de zinc.

Le sulfate de zinc forme, avec le sulfate de potasse, un composé $KO,SO^5 + ZnOSO^5 + 6H_2O$ (prismes rhomboïdaux obliques).

Il est employé dans les fabriques d'indiennes. Il sert dans la peinture au blanc de zinc, pour rendre les huiles plus siccatives.

878. Caractères des sels de zinc. — Les sels de zinc sont incolores ou blancs. Leurs dissolutions, traitées par la potasse, la soude ou l'ammoniaque, donnent un précipité blanc d'hydrate d'oxyde de zinc, soluble dans un excès de réactif. Ils précipitent aussi en blanc par les carbonates alcalins.

Ils ne se troublent pas par l'acide sulfhydrique, si la liqueur est acide, et ne sont précipités que très-incomplètement de la liqueur neutre. Ces dernières donnent, par le sulphydrate d'ammoniaque, un précipité blanc de sulfure de zinc caractéristique.

878 bis. Gallium. — Ce métal, isolé en 1875 par M. Lecoq de Boisbaudran, existe dans la blende des Asturies, dans celle des Pyrénées, etc. C'est un métal blanc bleuâtre, fondant à 30° 15. Sa densité à 24° est 5,95.

Il est caractérisé au spectroscope par deux belles raies violettes.

Il ne s'oxyde pas à l'air au-dessous du rouge. On l'obtient en décomposant par la pile une dissolution d'oxyde de gallium dans la potasse.

L'oxyde de gallium est plus soluble que l'alumine dans l'ammoniaque. Le chlorure de gallium est très soluble et déliquescent; sa solution se trouble par un excès d'eau. Le sulfate de gallium forme avec le sulfate d'ammoniaque un alun qui cristallise au contact d'un cristal d'alun.

CHAPITRE IX

NOTIONS DE MÉTALLURGIE. — FER. — NICKEL. — COBALT. — MANGANÈSE.
CHROME. — CADMIUM. — INDIUM.

MÉTALLURGIE

879. Minerais. — Les métaux se trouvent quelquefois à l'état natif, tels sont les métaux précieux : or, argent, platine ; mais le plus souvent ils existent à l'état de combinaison soit avec l'oxygène, soit avec le soufre. On appelle *minerais* les composés naturels d'où on retire les métaux.

Pour les métaux communs, tels que le fer, on ne considère comme minerais que les oxydes ou les carbonates dont le traitement est facile et partant peu dispendieux. Pour les métaux d'une plus grande valeur, comme le cuivre, le mercure et l'argent, on exploite de plus le sulfure, dont le traitement est généralement plus pénible.

880. Traitement métallurgique. — Le minerai, au sortir de la mine, doit être soumis successivement à deux traitements : l'un, mécanique, destiné à le séparer de la plus grande partie de sa *gangue*, c'est-à-dire des matières étrangères qui l'empâtent ; l'autre, chimique, destiné à en extraire le métal.

881. Traitement mécanique. — Il consiste d'abord dans un *trriage* à

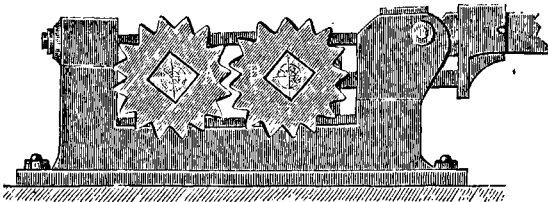


Fig. 351. — Broyage du minerai entre les cylindres.

la main, qui partage le minerai en trois parties : la première, composée de minerai à peu près pur, est susceptible d'être envoyée à l'usine où se fera le traitement chimique ; la seconde, composée à peu près uniquement de gangue, peut être immédiatement rejetée ; enfin, la troisième, formée de gangue et de minerai, doit subir un broyage entre des cylindres cannelés A, B (fig. 351), qui divisent les morceaux en frag-

ments plus petits. Un nouveau triage *mécanique* les sépare en trois parts.

Les derniers fragments, composés de gangue et de minerai, sont alors broyés entre des cylindres unis, puis soumis au *bocardage* ou pulvérisation dans une auge (*fig. 332*) à l'aide de pilons armés d'une tête en fonte *b*.

Le lavage de la poudre par un courant d'eau, effectué dans de grandes

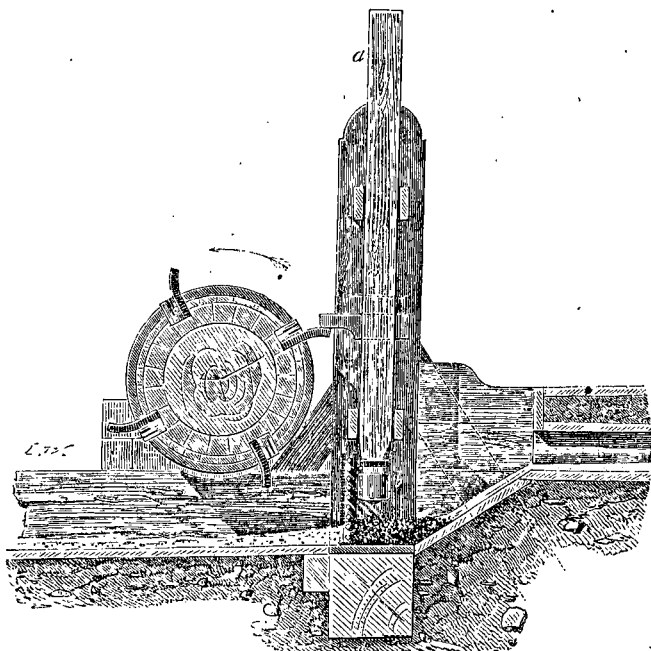


Fig. 332. — Bocardage du minerai de fer.

auges inclinées (*fig. 333*), produit un dernier triage, grâce à l'inégale densité du minerai et de sa gangue.

882. Traitement chimique. — 1° Les minerais formés par des oxydes sont en général décomposés par le charbon. On obtient ainsi le métal, ou un composé de métal et de carbone (fonte), avec lequel on prépare ensuite le métal lui-même. — Si le minerai est un carbonate, on le traite de même, soit immédiatement, soit après une calcination qui chasse l'acide carbonique, désagrège le minerai, et permet de le mélanger plus facilement au charbon.

2° Les minerais formés par des sulfures sont soumis en général à des grillages à l'air, qui leur font perdre une grande partie de leur soufre à l'état d'acide sulfureux. Le plus souvent, le métal, en se désulfurant, se

combine avec l'oxygène de l'air; on l'isole, comme les précédents, par le charbon.

Nous allons montrer l'application de ces règles générales dans quelques-unes des métallurgies les plus importantes.

FER ($Fe = 28$)

883. État naturel. — Le fer est le métal le plus répandu à la surface de la terre : il entre, soit comme principe essentiel, soit comme accessoire, dans presque toutes les roches : on en trouve également des

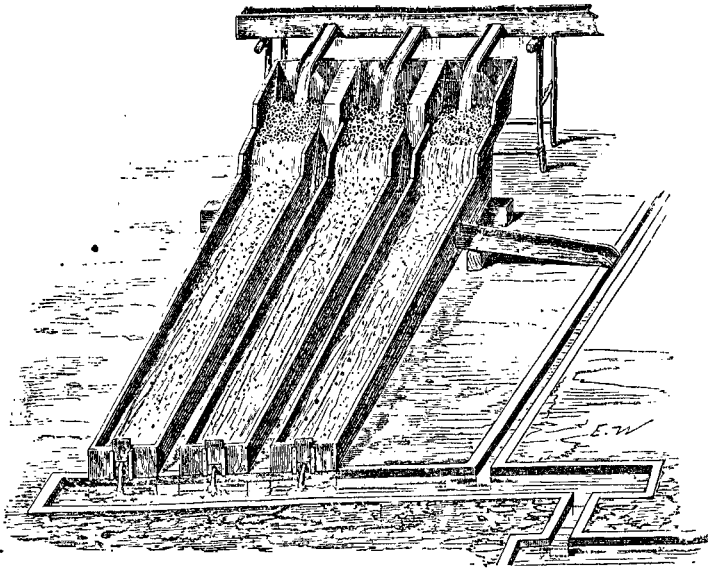


Fig. 555. — Lavage des minerais bocardés.

proportions appréciables dans les organes des végétaux et des animaux. On ne rencontre cependant jamais le fer à l'état natif et pur; il n'existe à l'état métallique que dans les *pierres météoriques* où il est allié au nickel, au cobalt et au chrome. Les principaux composés du fer que l'on trouve dans la nature sont les oxydes, le sulfure, le carbonate, le sulfate, le phosphate et le silicate de fer.

Les minerais de fer exploités pour l'extraction du métal sont :

1° L'*oxyde de fer magnétique* Fe^2O^4 ; il forme des montagnes entières en Suède et en Norvège, il est généralement très-pur : aussi donne-t-il des fers très-estimés.

2° Le *sesquioxyde de fer anhydre* Fe^2O^3 ; il est quelquefois cristallisé en

rhomboédres très-brillants, comme à l'île d'Elbe et à Framont, dans les Vosges; on le désigne alors sous le nom de *fer oligiste*; le plus souvent il est en masses amorphes, compactes et terreuses: on l'appelle, dans ce cas, *ocre rouge*, ou encore *hématite rouge*, s'il a une structure fibreuse.

3° Le *sesquioxyde de fer hydraté* $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}_2\text{O}$, que l'on rencontre très-abondamment en Bourgogne, en Franche-Comté, dans le Berry, etc.: il forme des masses jaunes ou brunes connues sous les noms de *limonite*, *fer oolithique* ou *hématite brune*. Ce minerai est moins pur que les deux précédents: on doit en faire l'analyse avant de l'employer, afin de bien connaître la nature et les proportions des matières avec lesquelles il faut le mélanger pour le traitement métallurgique.

4° Le *carbonate de fer* FeO, CO^2 , ou *fer spathique*, que l'on rencontre à Saint-Étienne, dans les Pyrénées, et dans la plupart des mines d'Angleterre, où son traitement est d'autant plus facile, qu'il se trouve dans le voisinage des mines de houille nécessaires à son exploitation.

884. Métallurgie du fer. — La métallurgie du fer repose sur la réduction de l'oxyde de fer par le charbon. Cette réduction se fait facilement au rouge; mais la nécessité d'agglomérer le fer, qui ne fond qu'à une température très-élevée, et de le séparer de la gangue dans laquelle il est disséminé, force à élever assez la température pour que la gangue silicieuse donne un composé fusible, en se combinant avec un oxyde.

Pour atteindre ce but, on peut employer deux méthodes différentes: dans la première, on chauffe le minerai avec du charbon seulement: une partie de l'oxyde réduit par le charbon donne du fer à peu près pur, mais une autre partie de l'oxyde se combine sous l'influence de la chaleur avec le silicate d'alumine de l'argile pour former une scorie fusible: il y a donc perte d'une partie du fer. C'est la méthode catalane.

Dans le second procédé (*méthode des hauts fourneaux*), on mélange le minerai avec du charbon et du carbonate de chaux; dans ce cas, l'argile, au lieu de se combiner à l'oxyde de fer, se combine à la chaux du calcaire, de sorte que l'on obtient tout le fer du minerai. Mais, comme le silicate double d'alumine et de chaux est bien moins fusible que le silicate double d'alumine et de fer, il faut élever beaucoup plus la température: dans ces conditions, le fer, au lieu de rester libre, se combine avec du charbon et passe à l'état de *fonte*. Une seconde opération devient alors nécessaire: c'est l'affinage de la fonte, qui a pour but de lui enlever son carbone et de la transformer en fer ductile ou fer doux.

885. Méthode catalane. — Cette méthode est expéditive, mais elle ne permet pas d'extraire le fer d'une manière complète; elle n'est employée que pour des minerais très-riches, et dans les pays où le bois est abondant et les transports difficiles, comme en Corse, en Catalogne et dans les Pyrénées.

Le fourneau catalan (*fig. 334*) est un creuset carré construit dans un massif en maçonnerie. On commence par le remplir de charbon de bois

bien allumé, puis au-dessus on place deux tas juxtaposés, l'un de minerai, l'autre de charbon : ce dernier est en quantité double et disposé du côté de la tuyère. On fait arriver d'abord lentement, puis plus fort, le courant d'air d'une soufflerie, par une tuyère D, qui arrive sur l'un des

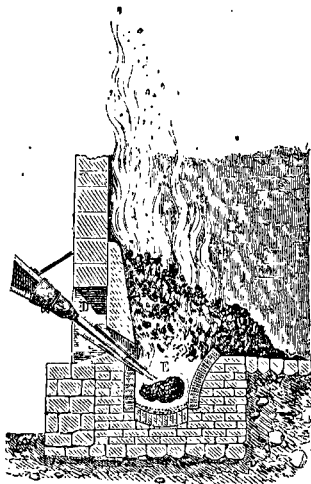


Fig. 534. — Fourneau catalan.

bords du creuset. Le charbon, brûlant sous le vent de la tuyère, donne de l'acide carbonique, qui, au contact de l'excès du charbon incandescent, se transforme en oxyde de carbone. Cet oxyde de carbone traverse le minerai, le réduit à l'état de fer métallique et repasse lui-même à l'état d'acide carbonique. Une certaine quantité de sesquioxyde de fer est ramenée seulement à l'état de protoxyde et se combine avec l'argile du minerai, pour former le silicate double d'alumine et de fer très-fusible, qui constitue le laitier.

Cinq à six heures suffisent pour une opération. Le fer rassemblé dans le creuset sous forme spongieuse, est placé sur une enclume et frappé par un marteau qui lui donne de la compacité et le débarrasse du reste du laitier ; on le chauffe ensuite de nouveau et on le forge de manière à le réduire en barres.

886. Méthode des hauts fourneaux. — Le haut fourneau (fig. 535) se compose de deux troncs de cône réunis par leur base ; le cône supérieur BC, appelé la *cuve*, est en briques réfractaires ; il se termine en haut par une ouverture appelée *gueulard*, par laquelle se fait le chargement. Le gueulard, autrefois ouvert, est maintenant fermé par un couvercle métallique que l'on relève au moment du chargement. Des ouvertures latérales donnent issue aux gaz chauds qui sont recueillis dans un gros tube latéral. Le cône inférieur DE, ou les *étalages*, est en pierres siliceuses infusibles. Au-dessous des étalages, on trouve un cylindre EF en pierres réfractaires, nommé l'*ouvrage*, dans la partie inférieure duquel viennent déboucher les trois tuyères d'une forte machine soufflante. Au-dessous de l'ouvrage se trouve le *creuset*, qui se termine antérieurement par une paroi nommée *dame*, devant laquelle existe un plan incliné. Le creuset est percé inférieurement d'un *trou de coulée* qui, pendant l'opération, est bouché par un tampon d'argile.

La hauteur totale d'un haut fourneau est d'environ 10 mètres, quand il est alimenté par du charbon de bois ; elle doit être plus considérable, et peut s'élever jusqu'à 15 et 18 mètres, quand il est alimenté par du

coke, parce qu'il faut une température beaucoup plus haute pour fondre le laitier qui contient un excès de chaux, nécessaire pour retenir le soufre provenant du coke.

On remplit d'abord le haut fourneau de combustible, on y met le feu,

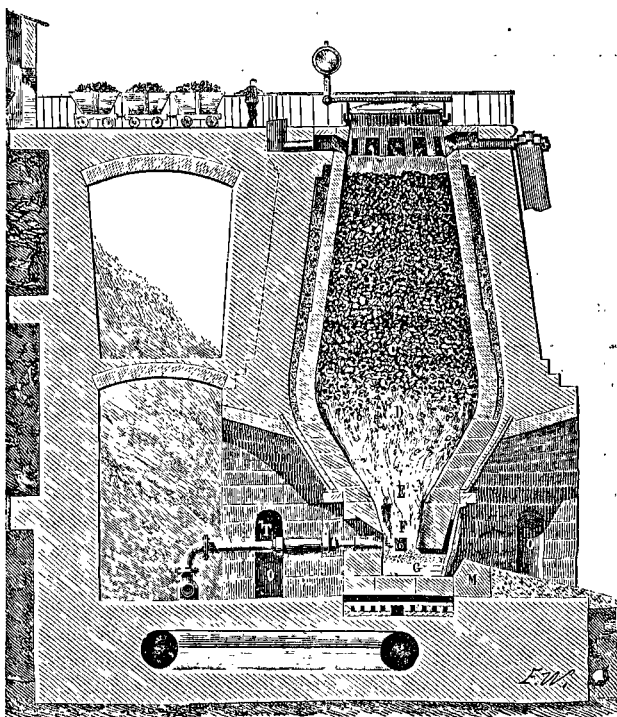


Fig. 335. — Haut fourneau.

et on fait jouer la machine soufflante. Quand la chaleur est devenue assez forte, on ajoute des charges alternatives de *minerai*, de *fondant* et de *charbon*. La nature du fondant dépend de la composition de la gangue, qui a dû être déterminée par un essai préliminaire. Si la gangue est siliceuse, et c'est le cas ordinaire, on y ajoute du carbonate de chaux (*castine*); si elle est calcaire, on y ajoute des matières siliceuses (*erbue*).

Le charbon contenu dans l'ouvrage, se combinant avec l'oxygène de l'air, se transforme en acide carbonique dans le voisinage des tuyères. Cet acide carbonique, en s'élevant, rencontre du charbon incandescent, qui le ramène à l'état d'oxyde de carbone. Celui-ci arrive dans la cuve, où il trouve le minerai chauffé au rouge sombre; il le réduit en repassant

à l'état d'acide carbonique. Si l'on puise du gaz à différentes hauteurs dans le haut fourneau, comme l'a fait Ebelmen, on trouve que la colonne gazeuse qui s'élève peu à peu, de la tuyère au gueulard, contient de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'azote, et de l'hydrogène provenant de la vapeur d'eau amenée par l'air des tuyères. Les proportions de ces gaz sont indiquées dans le tableau suivant :

	VOISINAGE DE LA TUYÈRE.	A 0, ^m 67 AU-DESSUS DE LA TUYÈRE.	AU VENTRE.	A LA MOITIÉ DE LA CUVE.	AU GUEULARD.
Acide carbonique	8.11	0.16	0.17	0.68	7.15
Oxyde de carbone	16.53	56.15	54.01	55.12	23.57
Hydrogène	0.26	0.99	1.45	1.48	2.06
Azote	75.10	62.70	54.47	62.72	62.47

M. Cailletet a depuis aspiré, à l'aide d'un tube refroidi par de l'eau, les gaz d'un haut fourneau dans le voisinage de la tuyère, et y a constaté l'existence simultanée des gaz oxygène et oxyde de carbone, dans les parties les plus chaudes; ces gaz étaient rendus opaques par un brouillard épais, brunâtre, qui se résout, au bout d'un temps très-long, en un dépôt de charbon très-divisé, dû à la dissociation de l'oxyde de carbone.

Les gaz qui arrivent au gueulard, et que l'on recueille par les ouvertures latérales, sont combustibles; ils brûlent en produisant une très-forte élévation de température. On utilise depuis quelques années cette chaleur pour échauffer, dans des fours convenables, l'air que l'on doit injecter par les tuyères. On obtient ainsi une économie de combustible et une marche plus régulière. On peut utiliser également une partie de cette chaleur, pour chauffer les chaudières des machines soufflantes.

Suivons maintenant la colonne descendante formée par le minerai, le fondant et le combustible; à la partie supérieure de la cuve, le minerai se dessèche, se déshydrate; puis, s'échauffant peu à peu, arrive au rouge sombre, dans la partie inférieure de la cuve, où il est réduit par l'oxyde de carbone. Le fer, ainsi réduit, descend dans les étalages avec la gangue, le fondant et le charbon. Là, sous l'influence d'une très-haute température, la gangue passe à l'état de silicate double d'alumine et de chaux, le fer à l'état de fonte. La fonte et le laitier se liquéfient complètement en traversant l'ouvrage et tombent dans le creuset, où le laitier plus léger reste à la surface; dès qu'il déborde la dame, il s'écoule sur le plan incliné, d'où on l'enlève au fur et à mesure qu'il se solidifie. Au bout de 12 ou 24 heures, suivant la dimension du haut fourneau, le creuset est rempli; on enlève le tampon d'argile, et la fonte coule dans des petits

canaux demi-cylindriques creusés sur le sol de l'usine. La fonte se solidifie, et se présente sous forme de demi-cylindres que l'on appelle *gueuses* ou *gueusets*, suivant leur longueur.

Le haut fourneau, une fois allumé, marche d'une manière continue. On ne l'arrête que pour y faire des réparations, c'est-à-dire, en général, au bout de douze à quinze mois.

La fonte au coke contient du silicium, dû à ce qu'à une très-haute température la silice est réduite par la fonte. Les fontes au bois n'en contiennent jamais que de très-petites quantités.

La fonte peut être convertie en fer doux, ou utilisée dans l'industrie pour des usages tout différents de ceux du fer.

887. Fontes. — Les fontes sont des carbures de fer; elles sont formées d'environ 95 pour 100 de fer, de 2 à 5 de carbone, et de quelques autres matières telles que silicium, phosphore, azote, soufre et manganèse. Leurs propriétés varient avec leur composition, et avec l'état sous lequel s'y trouve le carbone, qui peut être tout entier à l'état de combinaison ou partiellement à l'état de mélange.

Les diverses variétés de fonte peuvent se ramener à deux types : la *fonte grise* et la *fonte blanche*.

La *fonte grise* a une couleur qui varie du gris noir au gris clair : sa densité varie de 6,79 à 7,05; elle fond à 1,200° et devient très-fluide, ce qui la rend propre au moulage. Elle est douce, grenue, se laisse limer, tourner et forer avec facilité.

La *fonte blanche* a une couleur argentine; sa cassure est brillante. Sa densité varie entre 7,44 et 7,84. Elle fond entre 1050° et 1100°, mais elle reste toujours pâteuse. On ne peut l'utiliser pour le moulage; on l'emploie spécialement pour la fabrication du fer et de l'acier. La fonte blanche est toujours dure, lamelleuse et cassante; elle se laisse difficilement attaquer par la lime, et se brise sous le choc.

888. Production de la fonte grise et de la fonte blanche.

— Bien que la composition de ces deux fontes ne soit généralement pas la même, et que la fonte grise soit d'ordinaire plus riche en silicium que la fonte blanche, un même haut fourneau peut donner, avec le même minerai, le même fondant et le même combustible, soit l'une, soit l'autre fonte; tout dépend dans ce cas de la température à laquelle se fait la réduction. Si elle se fait à une température très-élevée, on aura de la fonte grise, riche en silicium, par suite de l'action de la fonte sur la silice du laitier à haute température. Quand, au contraire, la température à laquelle se fait la réduction n'est pas très-élevée, on obtient toujours de la fonte blanche qui contient beaucoup moins de silicium.

Le carbone n'existe pas non plus au même état dans les deux fontes. Dans la fonte blanche, il est tout entier combiné au fer : la quantité maximum de carbone qu'une fonte saturée de carbone (5 pour 100) puisse contenir correspond à la formule Fe^3C (M. Boussingault). Dans la fonte

grise, le carbone est en partie disséminé à l'état de graphite dans toute la masse. Aussi, la fonte blanche soumise à l'action d'un acide ne laisse pas de résidu charbonneux; tout son carbone passe à l'état de carbure d'hydrogène, d'une odeur fétide. La fonte grise, soumise à l'action d'un acide, laisse un résidu de graphite ferrugineux noir.

On peut, en fondant une fonte blanche, et ne la laissant refroidir que très-lentement, obtenir une fonte ayant les caractères de la fonte grise; une partie du charbon se sépare et cristallise en paillettes dans la masse.

La fonte grise, fondue et refroidie brusquement (*trempe*), a les caractères de la fonte blanche, parce que le carbone n'a pas eu le temps de se séparer pour cristalliser à part.

889. Usage des fontes. — La fonte grise est presque exclusivement employée à la confection, par *moulage*, des appareils et ustensiles de fonte, dont on a besoin dans l'industrie et dans l'économie domestique. Les objets de grande dimension, tels que cylindres de machines à vapeur, et les objets grossiers, tels que colonnes de fonte, piliers, bornes, parapets, grilles, etc., sont obtenus par un moulage de première fusion, c'est-à-dire en recevant la fonte, au sortir du haut fourneau, dans des moules en sable, préparés dans le voisinage du trou de coulée. Les petits objets, qui doivent avoir un fini plus grand, tels que reproductions de sculptures, vases d'ornement, statuettes, bijoux, etc., sont obtenus en refondant la fonte dans de petits fourneaux à cuve ou *cubilots* (fig. 336), au sortir desquels la fonte grise est reçue dans des poches en fer (fig. 337), pour être versée dans des moules convenables.

Pour obtenir avec de la fonte grise des objets ayant à leur surface la dureté de la fonte blanche sans en avoir la fragilité, on coule la fonte dans des moules épais, de fer ou de fonte, bons conducteurs de la cha

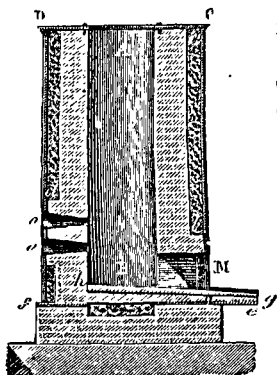


Fig. 336. — Cubilot pour la fonte de seconde fusion.



Fig. 337. — Poche pour verser la fonte dans les moules.

leur. Les parties qui touchent les parois du moule sont brusquement refroidies; elles se solidifient à l'état de fonte blanche très-dure tandis que les parties intérieures, ne se refroidissant que très-lentement, donnent une fonte douce et non cassante. C'est ainsi que l'on prépare les cylindres des laminoirs.

La fonte blanche est utilisée pour la fabrication du fer doux, par des procédés dont nous indiquerons ici la marche générale.

890. Affinage de la fonte. — L'affinage de la fonte blanche, c'est-à-dire sa conversion en fer ductile et malléable, consiste à déterminer l'oxydation au contact de l'air, à une température élevée, de la plus grande partie du carbone et des autres matières étrangères, silicium, phosphore, etc., qui se trouvent dans la fonte; cette opération peut se faire par deux procédés différents : le premier, ou affinage au charbon de bois, est connu sous le nom de *procédé comtois*; le second, ou affinage à la houille sous celui de *méthode anglaise*.

PROCÉDÉ COMTOIS. — Le fourneau comtois (*fig. 538*) ressemble beaucoup

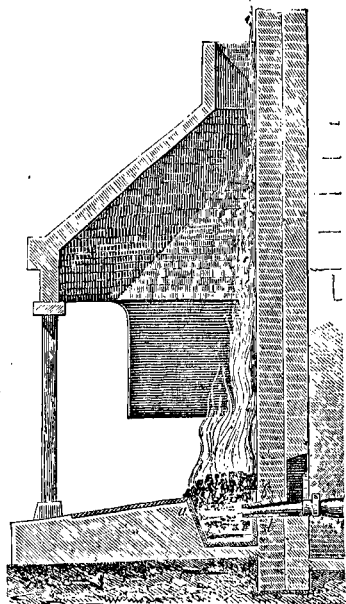


Fig. 538. — Fourneau comtois.

aux forges ordinaires; le foyer est formé par une cavité carrée (*a b*), que l'on remplit de charbon allumé; on en active la combustion par le vent d'une tuyère *t*. La fonte est placée sur le charbon; elle fond peu à peu, et tombe en gouttelettes, qui s'oxydent à leur surface en passant devant la tuyère; une partie du carbone passe à l'état d'oxyde de carbone; le silicium et le phosphore donnent des phosphates et des silicates de fer et de manganèse très-fusibles. La masse, en partie décarburée, qui se réunit au fond du creuset, est déjà moins fusible que la fonte; on la soulève à l'aide d'un ringard, et on la ramène à la surface du charbon. En augmentant la rapidité de la combustion et produisant par suite une température plus élevée, on détermine une nouvelle fusion et une nouvelle décarburation; le fer, en petites masses spongieuses, est alors rassemblé à l'aide d'un ringard en une masse unique ou *loupe*, qu'on enlève et qu'on martèle (*qu'on cingle*), de manière à en extraire toutes

les scories et à souder le fer à lui-même. Ce fer, réchauffé et forgé plusieurs fois de suite, est réduit en barres et livré au commerce.

MÉTHODE ANGLAISE. — Quand on emploie comme combustible la houille, qui contient toujours un peu de soufre (métalloïde qui en se combinant au fer le rendrait cassant), on affine à la flamme (**PUDDLAGE**).

Le *puddlage* s'effectue dans un four à réverbère (fig. 339) appelé four à puddler. On commence par chauffer le four au rouge blanc à la flamme de houille, qui brûle sur la grille ; puis on introduit par une ouverture latérale D la fonte blanche ou le *fine-métal*¹ avec le quart environ de son poids de battitures de fer (oxyde noir qui se détache, en

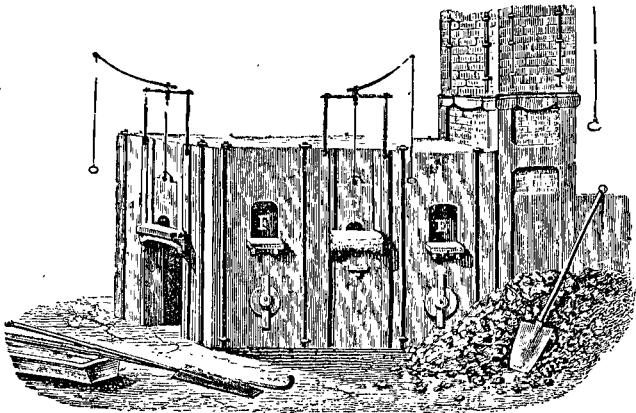


Fig. 339. — Four à puddler ordinaire.

écailles, du fer incandescent quand on le martèle) et de scories très-basiques pour absorber le phosphore. Le métal entre bientôt en fusion, on le brasse avec un ringard par la porte D ; son carbone est transformé en oxyde de carbone par l'oxygène des battitures, et ce gaz se dégage, en petites flammes bleues, de la masse qui devient de plus en plus pâteuse. Quand l'affinage paraît complet, on chauffe au blanc soudant, et on réunit à l'aide du ringard les fragments de fer en boules pâteuses ou loupes, que l'on retire et que l'on *cingle*, de manière à leur donner plus de compacité, et à en extraire la scorie. Ces loupes, réchauffées et martelées, donnent du fer ductile.

PUDDLAGE MÉCANIQUE (PROCÉDÉ DANKS). Le brassage de la matière à la surface de la sole du four à puddler est extrêmement pénible, tant par suite du poids de la masse à soulever que par la chaleur à laquelle l'ouvrier est exposé. M. Danks produit le puddlage mécaniquement, en plaçant la fonte dans un cylindre A à axe horizontal, animé d'un mouvement de rotation (fig. 340) et chauffé par un foyer ordinaire à la houille. La fonte roule sur elle-même avec l'oxyde et la scorie, par suite du mouvement

¹ Quand on veut employer pour le *puddlage* de la fonte grise au lieu de fonte blanche, il faut lui faire subir une première décarburation appelée *finage* qui la transforme en *fine-métal*. Le *finage* s'effectue dans des fourneaux de *fineries* qui ressemblent aux fours comtois que nous venons de décrire ; la fonte est placée sur du coke remplissant un creuset rectangulaire et alimenté par six tuyères. Elle coule à travers le combustible, et donne un métal blanc, aigre et cassant, qu'on appelle *fine-métal*.

de rotation ; on réalise ainsi, sans fatigue, le renouvellement des surfaces de contact que l'ouvrier n'obtient qu'au prix d'une extrême fatigue, dans le four à puddler ordinaire.

Le revêtement intérieur du four est formé de briques, faites avec un calcaire magnésien un peu siliceux porté à une très-haute température.

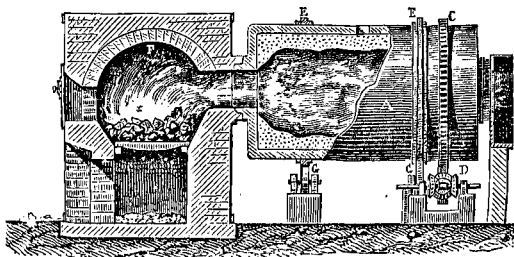


Fig. 540. — Puddlage au four tournant (procédé Danks).

Le procédé comtois fournit de 72 à 76 kilogrammes de fer par 100 kilogrammes de fonte ; la méthode anglaise donne pour le même poids de fonte environ 83 kilogrammes de fer ductile. — On fabrique annuellement en France pour 200 millions de francs de fer, fontes ou acier.

Le fer préparé par l'une des deux méthodes précédentes n'est pas du fer pur ; il contient encore de 0,002 jusqu'à 0,005 de carbone et 0,0005 de silicium. Quelquefois il renferme du soufre ou de l'arsenic : il est alors cassant au rouge (*fer rouverin*). — Quand il contient du phosphore et du carbone, il est cassant à froid. Les fers phosphorés, *qui ne contiennent pas sensiblement de carbone*, sont très-bons pour rails, etc.

Le fer le plus pur est celui qui se laisse étirer en fils fins (fil d'archal et fil de cardé). C'est avec ces fils que, dans les laboratoires, on prépare du fer à peu près pur : on les chauffe dans un creuset, avec un quart d'oxyde de fer et un peu de verre pilé ; toutes les matières étrangères sont oxydées, et dissoutes ensuite dans le fondant, avec l'excès d'oxyde. On obtient un culot très-blanc et très-malléable.

Pour obtenir du fer tout à fait pur, il faut réduire, par un courant d'hydrogène, l'oxalate de protoxyde de fer, calciné dans un tube de porcelaine, d'abord au rouge vif, puis à la fin au rouge blanc ; le fer reste sous forme d'une masse fondue dans l'atmosphère d'hydrogène.

891. Propriétés physiques du fer. — Le fer est un métal d'un blanc grisâtre ; il est ductile et malléable ; on le réduit en fils fins (fils d'archal, cordes de piano) et en lames minces (tôle). C'est le plus tenace de tous les métaux usuels. Un fil de 2 millimètres de diamètre supporte un poids de 250 kilogrammes sans se rompre. — La densité du fer fondu est 7,8, elle augmente par l'*écrouissage* et peut devenir égale à 7,84.

Le fer fond vers 1500°. Avant de fondre, il se ramollit et devient pâteux ;

à cet état, il peut prendre toutes les formes sous le marteau, et se souder à lui-même sans l'intermédiaire d'un autre métal.

Le fer fondu prend en se solidifiant une texture *grenue*, qui par le martelage devient *fibreuse*. Cette texture *fibreuse* se modifie lentement avec le temps : elle devient *cristalline*. Les vibrations facilitent ce changement de structure, qui correspond à une diminution dans la ténacité du métal. Les essieux des locomotives ont la texture fibreuse au moment où on les fabrique; cette structure, devenant peu à peu cristalline, les rend impropres à résister aux chocs sans se briser: aussi est-on obligé de les remplacer au bout d'un temps déterminé, quoique leur aspect extérieur n'indique aucune altération.

Le fer est, de tous les corps, celui qui possède au plus haut degré les propriétés magnétiques : ces propriétés diminuent quand on porte le fer à des températures élevées; elles deviennent nulles au rouge.

§92. Propriétés chimiques. — Le fer peut s'unir directement avec tous les métalloïdes, excepté avec l'azote. A la température ordinaire, le fer est inaltérable dans l'air sec; il se transforme lentement dans l'air humide en rouille (hydrate de sesquioxyde de fer et ammoniaque), sous l'influence de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'azote dissous dans l'eau (512).

On prévient l'oxydation du fer (513) en recouvrant le métal d'une couche de zinc, *fer galvanisé*; ou d'une couche d'étain, *fer-blanc*; ou enfin de plusieurs couches de peinture.

Chauffé au rouge, le fer brûle en se transformant en oxyde magnétique Fe^2O^4 . C'est cet oxyde (*oxyde des battitures*) qui, sous le choc du marteau, se détache du fer incandescent. C'est encore lui qui se forme quand le fer, en poussière impalpable (tel qu'on l'obtient en décomposant le sesquioxyde de fer par l'hydrogène), s'enflamme spontanément au contact de l'air (*fer pyrophorique*) (77), ou quand de petites parcelles métalliques, violemment arrachées d'une lame de fer par le choc d'un silex, brûlent dans l'air en produisant de brillantes étincelles.

Le fer décompose la vapeur d'eau au rouge (71); il se dégage de l'hydrogène et il se forme encore de l'oxyde magnétique.

Le fer très-divisé (fer pyrophorique) décompose l'eau lentement à 15° et rapidement à 100° (MM. L. Troost et P. Hautefeuille).

Le fer obtenu en décomposant par la pile le chlorure de fer en présence du chlorhydrate d'ammoniaque est plus dur et moins dense que le fer ordinaire; il a dissous jusqu'à 260 fois son volume d'hydrogène, qui se dégage lentement à la température ordinaire ou rapidement à la température de 100° (M. Cailletet).

Le fer attaque facilement les acides : avec l'acide sulfurique étendu à froid, il donne de l'hydrogène qui se dégage et du sulfate de protoxyde de fer qui reste en dissolution dans l'eau. Le fer n'attaque l'acide concentré que sous l'influence de la chaleur, par suite de l'insolubilité du

sulfate dans l'acide concentré; il se produit alors de l'acide sulfureux.

Il agit à froid sur l'acide chlorhydrique étendu ou concentré en donnant du protochlorure de fer et de l'hydrogène.

Le fer n'attaque pas l'acide azotique monohydraté, il devient *passif* (195). Avec l'acide azotique ordinaire il donne de l'azotate de protoxyde de fer en dégageant un mélange de protoxyde et de bioxyde d'azote.

Le fer se dissout dans l'acide azotique étendu sans dégagement sensible de gaz; il se forme de l'azotate de protoxyde de fer et de l'azotate d'ammoniaque provenant de la réaction : $2(\text{AzO}^5, 2\text{H}) = 8\text{O} + \text{AzH}^4\text{O}, \text{AzO}^5$.

893. Usages. — Le fer est le métal qui joue le principal rôle dans un grand nombre d'industries. Il remplace le bois et la pierre dans la construction de nos maisons et de nos édifices; il forme la coque des navires, ou sert à protéger leurs flancs. La perfection de son travail et la multiplicité de ses applications permettent de juger de la civilisation des peuples.

894. Acier. — L'acier est du fer combiné avec une proportion de carbone pouvant varier de 0,007 à 0,015; c'est donc un carbure moins riche en carbone que la fonte, qui en contient de 0,02 à 0,05¹. C'est un corps blanc, brillant, et susceptible de prendre un beau poli. Il est plus fusible, plus malléable et moins ductile que le fer. — Le caractère essentiel qui le distingue du fer est sa faculté d'acquérir des propriétés nouvelles quand, après l'avoir fortement chauffé, on le refroidit brusquement en le *tremant* dans un liquide froid (eau, huile, mercure). Il devient alors élastique, dur et cassant; sa dureté est telle, qu'il raye le verre et résiste à l'action de la lime. Sa densité a diminué par la trempe. Le fer *doux* ne subit aucune modification de ce genre.

L'acier chauffé, et refroidi lentement, est ductile et malléable comme le fer, et se laisse limer comme lui.

Souvent le fer contient une proportion de carbone qui varie de 0,002 à 0,005. Quand cette proportion est dépassée, le fer durcit un peu par la trempe : on le nomme alors *fer acièreux*.

895. Fabrication de l'acier. — On a recours pour obtenir l'acier à deux procédés complètement distincts : 1° on peut décarburer partiellement la fonte; c'est ainsi que l'on prépare l'*acier naturel* et l'*acier puddlé*; 2° on peut carburer le fer, et on a alors l'*acier de cémentation*.

ACIER NATUREL. — Il se prépare à l'aide de fontes *manganésifères* obtenues au charbon de bois; on les soumet à un affinage partiel, en les maintenant pendant quelques heures à l'état de fusion, sous une cou-

¹ L'acier peut contenir en outre, comme le fer et la fonte qui ont servi à sa préparation, de petites quantités de matières étrangères qui vont varier ses propriétés; ce sont : de l'azote, du soufre, du phosphore, du silicium, du manganèse, du tungstène, etc. — L'azote paraît sans influence sur les qualités de l'acier; le soufre, le phosphore, l'arsenic et le silicium, le rendent aigre et cassant; on doit chercher à éviter leur présence. Le manganèse et le tungstène lui donnent les qualités qui le font rechercher pour divers emplois spéciaux.

che de scories riches en oxyde de fer des battitures; quand l'affinage est reconnu suffisant, on martèle cet acier et on le réduit en barres.

ACIERS PUDDLÉS. — Ce sont ceux que l'on obtient en affinant partiellement les fontes *manganésifères*, dans les fours à puddler ordinaires (*fig. 359*). Ces aciers sont les plus grossiers; ils contiennent des parties trop affinées, tandis que d'autres ne le sont pas suffisamment; on les emploie pour les ouvrages communs.

L'ACIER DE CÉMENTATION s'obtient en chauffant fortement le fer avec un *cément* formé de charbon de bois pulvérisé, de cendres et de sel marin. Pour cela, on dispose des couches alternatives de cément et de barres de fer dans de grandes caisses C, C (*fig. 341*), en briques réfractaires dont la température est peu à peu portée au rouge par un foyer dont la flamme les entoure de toutes parts; on maintient la température pendant 12 à 15 jours. En retirant de temps à autre une des barres, on peut suivre la marche de la cémentation et reconnaître le moment où l'opération est terminée; on laisse alors refroidir et on retire les barreaux. La cémentation se fait mieux sur les parties superficielles que dans l'intérieur; on augmente l'homogénéité de l'acier cémenté en martelant les barres.

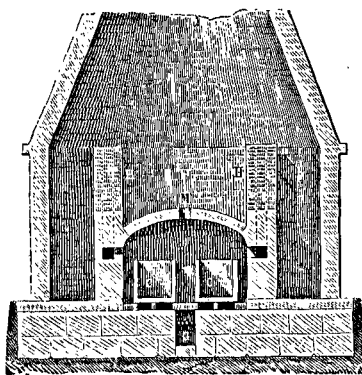


Fig. 341. — Caisses de cémentation.

Dans les caisses de cémentation, le charbon n'est pas le seul corps actif; M. Caron a démontré que l'on peut cémenter le fer dans un gaz carburé, indécomposable par la chaleur seule, à la température à laquelle on opère, mais décomposable par le fer dans les conditions de l'expérience. L'efficacité des cendres et des matières animales, ajoutées au charbon, prouve l'influence des cyanures dans la cémentation.

ACIER FONDU. — On obtient un acier bien homogène et propre à tous les usages de la coutellerie en fondant, dans des creusets brasqués (*fig. 345*), de l'acier de cémentation coupé en petites barres et recouvert de charbon. Quand l'acier est devenu liquide, on le coule dans des lingotières en fonte, puis on le martèle et on l'étire en barres.

896. Métal Bessemer. — Un ingénieur anglais, Bessemer, a imaginé un mode de préparation rapide et économique d'un fer aciéreur qui rend de grands services. Son procédé consiste à introduire de la fonte siliceuse maintenue en fusion dans un grand cubilot, mobile autour d'un axe horizontal (*fig. 342*); on y injecte ensuite par la partie inférieure,

après l'avoir redressé, un fort courant d'air, qui brûle partiellement les éléments étrangers, tels que carbone, silicium, etc. Quand la combustion est suffisamment avancée, c'est-à-dire au bout de vingt minutes environ, on mêle, à la masse incandescente, de la fonte riche en manganèse (*Spiegeleisen, ferromanganèses*). Cette fonte débarrasse la première du reste de son silicium par son manganèse, et fournit le carbone nécessaire : cinq minutes après l'addition de la fonte riche en manganèse, on coule le tout. On fabrique ainsi en une seule fois jusqu'à 10,000 kilogrammes d'acier.

Rôle du manganèse dans la métallurgie du fer. — Les expériences de MM. Troost et Hautefeuille ont établi que le manganèse enlève au fer les matières étrangères : 1° parce qu'il dégage plus de chaleur que le fer en se combinant à ces matières ; 2° parce que l'oxydation et la scorification des composés manganésifères ainsi produits dégagent plus de chaleur et sont, par suite, plus faciles que celles des composés correspondants du fer.

897. Propriétés de l'acier. — L'acier refroidi lentement est ductile et malléable comme le fer ; il fond à la température où le fer se ramollit. Nous avons vu que, refroidi brusquement, il devient dur, cas-

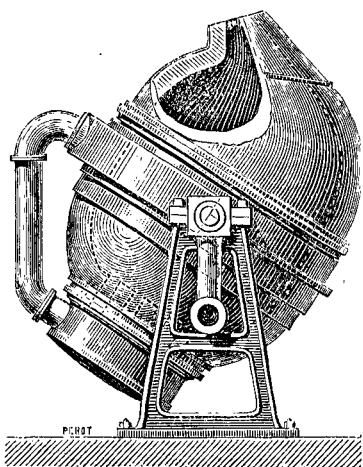


Fig. 342. — Convertisseur Bessemer.

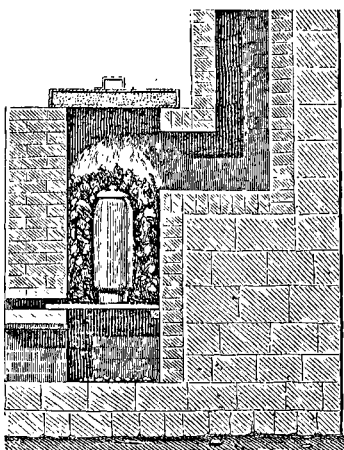


Fig. 343. — Préparation de l'acier fondu.

sant, et prend en même temps une grande élasticité. Cette opération détermine une combinaison intime du fer avec le charbon (Caron) ; la densité de l'acier diminue quand on augmente le nombre des trempes successives. La trempé produit un effet d'autant plus énergique, que l'acier a été plus fortement chauffé et plus rapidement refroidi.

L'acier très-fortement trempé serait trop cassant pour la plupart des usages ; on lui fait acquérir une dureté convenable en le *recuisant* à des

températures plus ou moins élevées, suivant qu'on veut lui faire perdre plus ou moins de sa dureté. On apprécie la température du recuit par les colorations que prend l'acier, sous l'influence de la chaleur, par suite de l'oxydation superficielle.

898. Usages des aciers. — L'acier naturel et l'acier puddlé sont employés pour la fabrication des sabres, des épées et des scies : on les utilise également pour la grosse coutellerie, les ressorts de voitures et les instruments aratoires. L'acier de cémentation sert à la fabrication des limes, cisailles, lames de rabot, couteaux de poche et autres objets de quincaillerie. Soudé au fer, il sert à faire les marteaux, enclumes, etc.

L'acier fondu, plus homogène, et susceptible d'acquérir par la trempe une plus grande dureté et une plus grande ténacité, sert à faire les burins, les coins des monnaies, les laminoirs. Comme il est susceptible d'acquérir un beau poli, on l'emploie pour la coutellerie fine, la bijouterie d'acier, les ressorts de montre et les instruments de chirurgie.

Le recuit qui convient à ces diverses applications est indiqué, dans le tableau suivant, par la couleur que doit prendre l'acier, et par la température correspondante :

Le jaune pâle correspond à 221°;	il convient aux lancettes des chirurgiens.
Le jaune paille. 252°	— — bons rasoirs.
Le jaune foncé. 245°	— — rasoirs communs, canifs.
Le brun. 254°	— — ciseaux, bêches, houe, etc.
Le brun taché de pourpre. 265°	— — haches, cisailles, lames de rabot.
Le pourpre. 277°	— — couteaux de tables.
Le bleu clair. 288°	— — épées, ressorts de montre.
Le bleu foncé. 294°	— — poignards, petites scies.
Le bleu noir. 516°	— — scies à main, etc.

OXYDES DE FER

899. Composition. — On connaît plusieurs oxydes de fer :

Le protoxyde de fer. FeO	base énergique isomorphe de l'oxyde de zinc.
Le sesquioxyde de fer. Fe ² O ³	base faible isomorphe de l'alumine.
L'oxyde magnétique. Fe ³ O ⁴	isomorphe de l'oxyde salin de manganèse.
L'acide ferrique. FeO ³	acide isomorphe de l'acide chromique.

900. Protoxyde de fer. — Le protoxyde de fer FeO n'a été obtenu anhydre que dans ces dernières années. M. H. Debray le prépare en faisant passer un courant d'hydrogène et de vapeur d'eau sur du sesquioxyde de fer. L'hydrogène seul réduirait le sesquioxyde et produirait du fer métallique; la vapeur d'eau oxyderait au contraire le fer et l'amènerait à l'état d'oxyde magnétique. En faisant passer simultanément un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau, dans les proportions comprises entre 1 équiv. d'eau pour 3 équiv. d'hydrogène, et 1 équiv. d'eau pour 1 équiv. d'hydrogène, on ramène le sesquioxyde à l'état de protoxyde. Une plus forte proportion d'hydrogène produirait du fer métallique.

Le mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique à volumes égaux, tel qu'on l'obtient en décomposant l'acide oxalique par l'acide sulfurique (141), ramène également le sesquioxyde à l'état de protoxyde.

Le protoxyde de fer forme avec l'eau un hydrate, que l'on prépare en versant une dissolution de potasse dans un sel de protoxyde de fer. Le précipité blanc est très-avide d'oxygène : aussi passe-t-il successivement au vert, puis au bleu verdâtre et enfin au jaune brun, en se transformant en sesquioxyde de fer. On rend cette transformation très-rapide en versant une dissolution de chlore sur le précipité.

Le protoxyde de fer est une base qui forme des sels de couleur verte.

901. Sesquioxyde de fer Fe^2O^3 . — Le sesquioxyde de fer anhydre est très-répandu dans la nature. Quand il est cristallisé en rhomboédres brillants, on le désigne sous le nom de *fer oligiste*; à l'état amorphe, on l'appelle *hématite rouge* ou *sanguine*.

Le sesquioxyde de fer se rencontre aussi à l'état d'hydrate : il est alors généralement amorphe et prend, suivant son aspect, les noms d'*hématite brune* ou de *limonite*.

Nous avons obtenu le sesquioxyde anhydre et amorphe en calcinant le sulfate de fer dans la préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen (278). Il est connu sous le nom de *colcothar*, et sert à polir les métaux.

On l'obtient cristallisé en calcinant 1 partie de sulfate de fer avec 3 parties de sel marin. Les cristaux, débarrassés par lavage du sulfate de soude qui les imprègne, sont d'une très-grande dureté; ils servent pour affiler les rasoirs.

Pour préparer l'hydrate de sesquioxyde de fer, on verse de l'ammoniaque dans une dissolution d'un sel de sesquioxyde; il se forme un précipité couleur de rouille, dont la composition est $2Fe^2O^3, 3H^2O$ comme celle de l'oxyde naturel. Cet hydrate se forme également quand le fer est abandonné à l'air humide.

Cet hydrate, insoluble dans l'eau, est très-soluble dans les acides, il perd son eau par la calcination; au rouge sombre il présente un phénomène subit d'incandescence (oxyde cuit); il n'est plus alors attaqué que par les acides les plus énergiques. Le sesquioxyde de fer est un acide indifférent comme l'alumine ou le sesquioxyde de chrome.

On obtient un sesquioxyde de fer soluble, par la dialyse du sesquichlorure de fer (Graham) ou quand on chauffe à 70° une solution très-étendue de sesquichlorure de fer; la liqueur primitivement incolore se colore fortement (M. H. Debray). Si on ajoute une très-petite quantité d'un sel alcalin à la solution de l'hydrate soluble, celui-ci se précipite en entier. Le précipité lavé immédiatement se redissout dans l'eau distillée.

La dissolution maintenue longtemps à 100° devient limpide par transparence, et trouble par réflexion; elle contient alors un hydrate Fe^2O^3, H^2O insoluble dans les acides (Péan de Saint-Gilles).

Il existe un hydrate Fe^2O^3, H^2O que l'on trouve dans la nature (Gœthite). Il se forme un hydrate ayant cette composition quand on traite l'hydrate $2Fe^2O^3, 3H^2O$ par l'eau bouillante; la couleur change et devient brune.

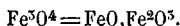
M. Moissan, en chauffant Fe^2O^3 à 350° ou à 440° dans une atmosphère

d'hydrogène ou d'oxyde de carbone, obtient un oxyde magnétique attaquant par l'acide azotique et se transformant, par grillage, en sesquioxyde.

902. Usages. — Le sesquioxyde de fer naturel, anhydrique ou hydraté, est un des minerais de fer les plus importants. L'hématite rouge est de plus employée pour les peintures grossières, sous le nom d'ocre rouge ou de sanguine. La variété fibreuse sert pour brunir les métaux.

903. Oxyde magnétique ($\text{Fe}^{\text{O}4}$). — L'oxyde magnétique ou pierre d'aimant se rencontre dans la nature cristallisé en octaèdres réguliers doués de l'éclat métallique; il forme des montagnes entières en Suède et en Norvège. On l'obtient artificiellement soit en faisant brûler du fer dans l'oxygène (45), soit en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge (71).

Sa poussière est noire, attirable à l'aimant. Soumis à une température élevée, l'oxyde magnétique fond sans décomposition. Cet oxyde est regardé comme une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde :



COMPOSÉS ISOMORPHES. — On obtient des corps isomorphes de l'oxyde magnétique de fer, en combinant 1 équiv. de protoxyde de fer avec 1 équiv. d'alumine ou de sesquioxyde de chrome; de même qu'en combinant 1 équiv. de sesquioxyde de fer avec 1 équiv. de magnésie, d'oxyde de zinc ou de protoxyde de manganèse.

904. Usages. — Le fer magnétique est le meilleur minerai de fer, parce qu'il se trouve généralement très-pur; il donne les fers les plus purs et les plus recherchés. Il constitue les aimants naturels.

905. Acide ferrique (FeO^5). — Cet acide, non encore isolé, s'obtient à l'état de ferrate de potasse quand on fait passer un courant de chlore sur du sesquioxyde de fer hydraté, tenu en suspension dans la potasse. Le ferrate de potasse est une poudre noire qui, en se dissolvant dans l'eau, donne une liqueur rouge (M. Fremy).

SULFURES DE FER

906. Protosulfure de fer (FeS). — Ce corps, qui existe dans certains fers météoriques, se prépare artificiellement, en fondant ensemble, dans un creuset chauffé au rouge, poids égaux de limaille de fer et de soufre en fleur. La masse, refroidie et concassée en petits fragments, est employée pour la préparation de l'acide sulfhydrique (299).

On obtient aussi du protosulfure, lorsqu'on abandonne, dans un vase, un mélange intime de fleur de soufre et de limaille de fer arrosé avec une petite quantité d'eau, comme dans l'expérience du volcan de Léméri.

907. Bisulfure de fer (FeS^2). Le bisulfure de fer se rencontre très-abondamment dans la nature, où il est connu sous le nom de *pyrite*. La pyrite est dimorphe : souvent elle se présente en cristaux cubiques jaune d'or, d'un très-bel éclat; c'est la pyrite martiale. Elle est alors

assez dure pour faire feu au briquet ; on s'en est servi quelquefois comme pierre à fusil. Autrefois on taillait cette pyrite pour objets d'ornement.

L'autre forme cristalline de la pyrite est le prisme droit à base rhombe. Cette pyrite est d'un jaune verdâtre ; on l'appelle pyrite blanche ou *marcassite* ; elle s'altère peu à peu au contact de l'air : elle se gonfle et se délite en se transformant en sulfate de fer. La pyrite blanche se rencontre aussi fréquemment en rognons et en masses mamelonnées.

Le bisulfure de fer, calciné en vase clos, donne du soufre (258) et laisse pour résidu du sulfure magnétique $3\text{FeS}_2 = 2\text{S} + \text{Fe}_3\text{S}_4$. Ce procédé est employé en grand dans les pays où la pyrite est abondante.

C'est par le grillage des pyrites blanches que l'on obtient une partie du sulfate de fer du commerce (911). C'est également par le grillage des pyrites que l'on prépare, dans beaucoup d'usines, l'acide sulfureux nécessaire à la fabrication de l'acide sulfurique. Il se forme dans ce grillage un peu d'acide sulfurique (Plattner. Scheurer-Kestner).

COMPOSÉS DE FER AVEC LE CHLORE

908. Protochlorure de fer (FeCl).—On l'obtient anhydre en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique sec sur du fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine ($\text{Fe} + \text{Cl} = \text{FeCl}$, dégage $41,000^\circ$). Il se dépose dans les parties froides du tube en écailles blanches nacrées. On prépare le protochlorure hydraté en dissolvant le fer dans l'acide chlorhydrique et évaporant la dissolution verte ; il se dépose des prismes obliques à base rhombe d'un vert bleuâtre dont la formule est $\text{FeCl} + 4\text{H}_2\text{O}$.

909. Sesquichlorure de fer (Fe^2Cl^3).— On prépare le sesquichlorure de fer en faisant passer un courant rapide de chlore sur des pointes de fer chauffées dans une cornue tubulée en verre vert. Le sesquichlorure se produit avec incandescence ($\text{Fe}^2 + \text{Cl}^3 = \text{Fe}^2\text{Cl}^3$ dégage $96,000^\circ$) se condense dans le col de la cornue en tablettes brillantes d'un rouge foncé. Le chlorure anhydre se sublime un peu au-dessus de 100° . La densité de sa vapeur est 11,59 (II. Sainte-Claire Deville et L. Troost).

Le sesquichlorure de fer anhydre est soluble dans l'alcool.

Chauffé dans un courant d'oxygène, il se transforme en sesquioxyde de fer avec dégagement de chlore ; dans un courant de vapeur d'eau, il donne de l'acide chlorhydrique et du sesquioxyde de fer cristallisé.

On obtient le sesquichlorure de fer hydraté en dissolvant le fer dans l'eau régale, ou en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de protochlorure de fer. La dissolution, concentrée par la chaleur à consistance sirupeuse, donne, par refroidissement lent, des cristaux rouge orangé dont la formule est $\text{Fe}^2\text{Cl}^3 + 5\text{H}_2\text{O}$ (Fritsche.) La dissolution concentrée par l'évaporation à froid, donne des cristaux jaune orangé dont la formule est $\text{Fe}^2\text{Cl}^3 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Le sesquichlorure de fer coagule le sang. On l'emploie en médecine.

CARBONATE DE FER (FeO, CO_2)

910. État naturel. — Le carbonate de protoxyde de fer se rencontre dans la nature, au milieu des filons qui traversent les terrains anciens. Il est cristallisé en rhomboédres, analogues au spath d'Islande ou carbonate de chaux; on lui donne le nom de *fer spathique*. C'est un excellent minerai de fer. Il est presque le seul employé en Angleterre, où il se rencontre dans le voisinage de la houille.

Fortement chauffé, il se décompose en donnant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone; le résidu est de l'oxyde de fer magnétique.

Quand on verse, à la température ordinaire, du carbonate de soude dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, on obtient un carbonate blanc amorphe qui, au contact de l'air, absorbant de l'oxygène, dégage de l'acide carbonique, et se transforme en sesquioxyde de fer¹.

Le carbonate de fer existe en dissolution dans les eaux ferrugineuses carbonatées. Ce sel est employé en médecine, il est plus facilement dissous par les acides de l'estomac que les autres préparations ferrugineuses.

SULFATE DE FER ($\text{FeO}, \text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$)

911. Préparation. — Le sulfate de fer, appelé aussi *vitriol vert* ou *couperose verte*, s'obtient soit par la dissolution du fer dans l'acide sulfurique étendu, soit par l'oxydation des pyrites au contact de l'air.

Dans le premier procédé, on utilise les tournures de fer que fournit le tournage ou le forage des appareils en fer. L'acide sulfurique employé est l'acide étendu et impur qui reste, comme résidu, dans l'épuration des huiles ou du pétrole. On concentre la dissolution, jusqu'à ce qu'elle abandonne, par refroidissement, des cristaux de sulfate de fer.

Dans le second procédé, on emploie des pyrites qui sont de nature très-différente. Si la pyrite est en masse compacte, ou en rognons, sans mélange de terre, on la soumet d'abord à une distillation qui donne du soufre que l'on recueille: c'est ce que l'on réalise en Allemagne.

La pyrite blanche, pure, est entassée en énorme amas, que l'on mouille de temps en temps, jusqu'à ce que la matière ait pris une teinte grise. La pyrite terreuse est disposée en tas, par couches alternatives, avec du combustible qui en brûlant active l'oxydation.

Lorsque, au bout de plusieurs mois, la transformation en sulfate est complète, on soumet la masse à des lavages méthodiques dans les citernes, et on obtient une dissolution marquant 30° Baumé. On concentre par la chaleur, et, quand la liqueur marque 40°, on la porte aux cristallisoirs. Les eaux mères servent pour faire de nouvelles dissolutions.

Les cristaux sont impurs; ils contiennent du cuivre, dont on peut dé-

¹ De Sénarmont a obtenu artificiellement le carbonate de fer cristallisé en opérant comme pour le carbonate de magnésie (860).

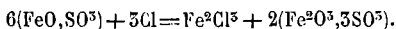
barrasser le sulfate, en le faisant digérer avec de la limaille de fer.

912. Propriétés. — Le sulfate de fer a une saveur styptique et astringente; il cristallise en prismes obliques à base rhombe, de couleur vert émeraude, contenant 7 équivalents d'eau. Ces cristaux se dissolvent dans 1,4 p. d'eau à la température ordinaire, et dans un tiers de leur poids d'eau à 100°. Chauffés à 100°, ils perdent 6 équivalents d'eau; le septième ne se dégage que vers 300°. Le sel devient alors blanc. Chauffé au rouge sombre, le sulfate de fer se décompose en sesquioxyde de fer, acide sulfureux et acide sulfurique.

Les cristaux de sulfate de fer, exposés à l'air humide, absorbent peu à peu de l'oxygène, et se recouvrent d'une couche ocreuse de sous-sulfate de sesquioxyde de fer : $2(\text{FeO},\text{SO}^5) + \text{O} = \text{Fe}^2\text{O}^5, 2\text{SO}^5$.

Ce sous-sulfate se forme encore plus rapidement, lorsqu'une dissolution de sulfate de protoxyde de fer est exposée à l'air. Aussi doit-on, quand on veut obtenir et conserver une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, préparer cette dissolution avec de l'eau bouillie, et la conserver dans des flacons pleins et bien bouchés.

L'oxydation du sulfate de fer se fait très-rapidement par l'acide azotique ou par le chlore. Avec ce dernier corps, par exemple, on a :



La facile oxydation du sulfate de fer explique comment ce sel réduit les sels d'or et en précipite le métal à l'état pulvérulent.

Le sulfate de protoxyde de fer absorbe le bioxyde d'azote et se colore en brun en donnant $4\text{FeO},\text{SO}^5 + \text{AzO}^2$ (M. Péligot) ou $3\text{FeO},\text{SO}^5 + \text{AzO}^2$ (M. Gay), suivant la température à laquelle on opère. Cette réaction permet de reconnaître des traces d'azotate dans une liqueur : on y verse de l'acide sulfurique et des cristaux de vitriol vert : la coloration est rose, s'il y a seulement des traces d'azotate; elle est d'un brun très-foncé, s'il y en a une quantité notable.

Le sulfate de sesquioxyde de fer peut être ramené à l'état de sulfate de protoxyde, soit par un courant d'acide sulfhydrique, qui donne un dépôt de soufre, soit par l'ébullition avec de la limaille de fer.

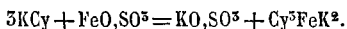
913. Usages. — Le vitriol vert est employé en teinture : il forme la base de presque toutes les couleurs noires. On en emploie de grandes quantités pour la fabrication du bleu de Prusse, et pour préparer les cuves d'indigo. Il est l'élément principal de l'encre ordinaire. C'est avec lui qu'on obtient l'acide sulfurique fumant de Nordhausen et le colcothar ou rouge d'Angleterre. Il sert pour désinfecter les fosses d'aisances.

FERROCYANURE DE POTASSIUM ($\text{Cy}^5\text{FeK}^2 + 3\text{HO}$)

914. Préparation. — Pour obtenir le ferrocyanure de potassium on commence par calciner en vase clos, avec du carbonate de potasse, les débris de matières animales, comme le sang, les rognures de cuir ou de

corne; il se forme du cyanure de potassium, qu'on enlève en lessivant, avec de l'eau bouillante, la masse calcinée. On fait ensuite bouillir cette lessive avec du fer au contact de l'air; il y a absorption d'oxygène¹; il se produit de la potasse et du ferrocyanure de potassium.

On aurait pu ajouter du sulfate de protoxyde de fer à la lessive; il se serait alors formé du sulfate de potasse et du ferrocyanure :



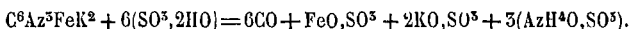
En concentrant par évaporation, on obtient le ferrocyanure cristallisé avec 3 équivalents d'eau $\text{Cy}^5\text{FeK}^2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

C'est un corps jaune citron, cristallisé en octaèdres droits à base carrée. Il est soluble dans 12 fois son poids d'eau froide, et dans 4 fois son poids d'eau bouillante. Il est inaltérable à l'air, à la température ordinaire. Chauffé à 100°, il perd ses 3 équivalents d'eau et devient blanc; au rouge sombre, il fond, dégage de l'azote et laisse un résidu formé de cyanure de potassium, de fonte de fer, d'oxyde magnétique et de charbon.

Chauffé avec un corps oxydant comme du bioxyde de manganèse, il donne du sesquioxyde de fer et du cyanate de potasse.

Le chlore le décompose en chlorure de potassium et ferricyanure.

L'acide sulfurique concentré le décompose en donnant de l'oxyde de carbone, et des sulfates de potasse, de fer et d'ammoniaque :

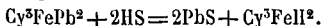


Le ferrocyanure de potassium forme un précipité blanc bleuâtre dans les sels de protoxyde de fer, et un précipité bleu dans ceux de sesquioxyde.

Le cyanoferrure de potassium versé dans certaines dissolutions métalliques y produit des précipités caractéristiques, dans lesquels le potassium seul est déplacé et remplacé. C'est ainsi qu'avec les sels de plomb il donne un ferrocyanure blanc $\text{Cy}^5\text{FePb}^2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Ce corps se conduit donc en présence des sels comme les chlorures, bromures, iodures ou cyanures.

Le ferrocyanure de plomb, traité par l'acide sulfhydrique, donne un précipité de sulfure de plomb et un acide ferrocyanhydrique Cy^5FeH^2 :



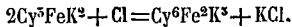
Cet acide se conduit comme un véritable hydracide bibasique. Les 2 équivalents d'hydrogène peuvent être remplacés par 2 équivalents d'un même métal ou de métaux différents.

Dans tous ces composés, le fer n'est pas décelé par ses réactifs ordinaires. Pour expliquer ce fait, Gay-Lussac a admis dans les ferrocyanures l'existence d'un radical composé, le ferrocyanogène (Cy^5Fe) jouant le rôle d'un corps simple comme le cyanogène.

§15. Ferricyanure de potassium ($\text{Cy}^6\text{Fe}^2\text{K}^5$). — Ce corps prend naissance quand on fait passer un courant de chlore dans une solution

¹ Une partie de l'oxygène absorbé peut résulter de la décomposition de l'eau avec dégagement d'hydrogène.

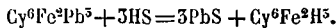
étendue de ferrocyanure de potassium. On continue la réaction jusqu'à ce que la dissolution ne précipite plus les sels de sesquioxyde de fer. La liqueur concentrée laisse déposer le ferricyanure, et il reste en dissolution du chlorure de potassium :



C'est un corps solide rouge, cristallisé en prismes à base rhombe, soluble dans 3,8 son poids d'eau froide, et mieux dans l'eau bouillante.

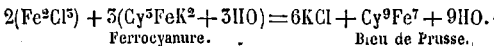
Ce corps, dissous dans l'eau, donne avec diverses solutions salines des précipités caractéristiques dans lesquels le potassium est seul remplacé par un autre métal : ainsi, avec les sels de protoxyde de fer il donne le corps ($\text{Cy}^6\text{Fe}^2\text{Fe}^5$) connu sous le nom de bleu de Turnbull. Avec les sels de plomb il donne le ferricyanure de plomb $\text{Cy}^6\text{Fe}^2\text{Pb}^5$.

Ce dernier corps mis en suspension dans l'eau, et traité par un courant d'acide sulfhydrique, donne un hydracide tribasique $\text{Cy}^6\text{Fe}^2\text{H}^5$:



Le fer est masqué dans ces composés comme dans les ferrocyanures, aussi a-t-on admis l'existence d'un radical composé, le ferricyanogène (Cy^6Fe^2), analogue au ferrocyanogène.

916. Bleu de Prusse. — Le bleu de Prusse, découvert à Berlin, en 1710, par Diesbach, se produit quand on fait agir le ferrocyanure de potassium sur un sel de sesquioxyde de fer :



Le bleu de Prusse du commerce a une belle couleur bleue avec des reflets de cuivre. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé, il se décompose en donnant de l'eau, du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque. Les acides faibles ne l'attaquent pas; concentrés, ils le décomposent. L'acide oxalique le dissout et forme une belle encre bleue. La potasse le décompose en sesquioxyde de fer et ferrocyanure de potassium. Il est employé en teinture.

917. Caractères des sels de protoxyde de fer. — Les sels de protoxyde de fer sont verts quand ils sont hydratés, blancs quand ils sont anhydres. Leurs dissolutions ont une saveur styptique et astringente; elles s'oxydent au contact de l'air, en donnant un sel basique jaunâtre de sesquioxyde, qui se dépose sur les parois du vase.

Dans les sels de protoxyde de fer, les alcalis produisent un précipité gris verdâtre, qui se transforme en rouille. Les sulfures alcalins et le sulfhydrate d'ammoniaque donnent un précipité noir de sulfure de fer.

Le cyanure jaune donne un précipité blanc qui bleuit à l'air.

918. Caractères des sels de sesquioxyde de fer. Les sels de sesquioxyde de fer sont jaunes ou rouges.

Dans les sels de sesquioxyde de fer, les alcalis donnent un précipité jaune rougeâtre d'hydrate de sesquioxyde de fer.

L'acide sullhydrique les ramène à l'état de sels de protoxyde avec dépôt de soufre. Les sulfures alcalins produisent un précipité noir.

Le cyanure jaune donne un précipité bleu. Le cyanure rouge ne donne pas de précipité. La noix de galle forme un précipité noir.

NICKEL (Ni=29,5)

A côté du fer seplacent deux métaux qui s'accompagnent fréquemment; ils sont plus tenaces que le fer : leur protoxyde forme des sels isomorphes des sels de fer ; leur sesquioxycde n'est pas basique.

919. État naturel, extraction. — Le nickel a été découvert en 1751 par Cronstedt, dans un arséniure de nickel (*Kupfer-nickel*, *nickéline*) Ni As. En France, il existe des minerais de nickel dans les Pyrénées, les Alpes, et en Algérie. On a constaté en Nouvelle-Calédonie l'existence de mines exploitables de silicate de magnésie et de nickel.

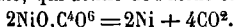
On trouve dans le commerce, comme résidu de la préparation du smalt, un sulfo-arséniure de nickel (*Speiss*), que l'on traite comme l'arséniure naturel.

Pour extraire le nickel de l'arséniure de nickel, on commence par chauffer ce minéral avec du soufre et du carbonate de potasse, ou avec du pentasulfure de potassium ; il se forme du sulfure double d'arsenic et de potassium, soluble dans l'eau, et du sulfure de nickel insoluble. Ce dernier, grillé et traité par l'acide sulfurique, donne du sulfate de nickel et de l'acide sullhydrique (Wöhler). En traitant ce sulfate par la potasse, on obtient l'oxyde de nickel hydraté.

En réduisant l'oxyde de nickel par le charbon dans un creuset brasqué, on obtient le nickel du commerce, qui contient un peu de cobalt, de cuivre et de fer.

Pour séparer le cobalt du nickel, on concentre d'abord la solution saline des deux oxydes, et on la neutralise exactement par la potasse ; on ajoute ensuite une solution saturée de nitrite de potasse en excès ; et, après avoir acidulé par l'acide acétique, on laisse reposer pendant vingt-quatre heures. Le cobalt s'est précipité à l'état d'azotite double de cobalt et de potasse, on le dépose sur un filtre, on le lave avec une solution de chlorure de potassium. La liqueur filtrée qui contient le nickel donnera, par la potasse caustique, l'oxyde de nickel hydraté. Le précipité est employé sous le nom de jaune de cobalt dans la peinture à l'aquarelle.

Si on veut avoir du nickel pur, on traite l'oxyde de nickel par l'acide oxalique, et on chauffe l'oxalate, qui donne de l'acide carbonique et du nickel :



Le nickel réduit, chauffé au feu de forge, dans un creuset en chaux vive, se rassemble en un culot métallique.

920. Propriétés. — Le nickel est un métal blanc grisâtre à cassure fibreuse. C'est le plus dur des métaux après le manganèse, sa densité est 8,27 ; elle augmente jusqu'à 8,66 par l'écroutissage. Il est ductile et malléable. Ce métal est moins fusible que le fer, mais plus que le manganèse. Il est magnétique à la température ordinaire et perd cette propriété vers 250°.

Il ne s'oxyde pas à l'air à froid, mais il s'oxyde à une température élevée. Il se combine, sous l'influence de la chaleur, avec le charbon, en donnant une espèce de fonte. Il se combine avec le chlore, le soufre ou l'arsenic. Il se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique. Il devient passif, comme le fer, au contact de l'acide azotique concentré.

Le nickel provenant de l'oxyde de nickel réduit par le gaz hydrogène est pulvérulent et s'enflamme au contact de l'air comme le fer pyrophorique.

Nickelage. — Pour protéger contre l'altération à l'air les métaux oxydables, tels que le fer, on les recouvre de nickel par la décomposition, à l'aide de la pile, du sulfate double de nickel et d'ammoniaque (M. Becquerel, M. Adam).

On emploie le nickel pour former un alliage appelé packfong ou maillechort, qui imite l'argent et qui contient 50 de cuivre, 25 de nickel, 25 de zinc (524).

921. Protoxyde de nickel (NiO). — On obtient le protoxyde de nickel anhydre en calcinant fortement l'azotate ou le carbonate de nickel.

L'oxyde de nickel anhydre est d'un gris cendré; son hydrate est vert pomme, il se dissout dans l'ammoniaque en formant une liqueur bleue.

L'oxyde de nickel est réduit au rouge par l'hydrogène, et à la température d'un feu de forge par le charbon. Il se dissout dans le borax en lui communiquant une coloration rouge orange à chaud, jaune pâle à froid.

On a trouvé dans la nature un hydrate de nickel cristallisé, vert émeraude.

922. Sesquioxyde de nickel (Ni²O³). — On prépare le sesquioxyde de nickel en soumettant à une calcination modérée l'azotate de nickel NiO, AzO⁵ + 6H₂O cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques, ou en laissant quelque temps l'hydrate de protoxyde en contact avec du chlore ou un hypochlorite alcalin.

Il est noir et se décompose par la chaleur en protoxyde et en oxygène.

Au contact des acides azotique ou sulfurique, il se décompose en oxygène et protoxyde qui s'unit à l'acide. Traité par l'acide chlorhydrique, il donne du chlore et du protochlorure de nickel :



OXIDE MAGNÉTIQUE Ni³O⁴. — Cet oxyde s'obtient par l'action de l'oxygène sur le nickel métallique ou sur son chlorure à la température de 440° (M. Baubigny).

923. Chlorure de nickel. — On obtient le chlorure anhydre en faisant passer un courant de chlore sec sur du nickel chauffé au rouge (Ni + Cl dégage 57,500°). On obtient l'hydraté en dissolvant l'oxyde dans l'acide chlorhydrique.

Le chlorure anhydre est jaune d'or, il se sublime en paillettes cristallines; il est décomposé au rouge par le gaz hydrogène.

Il se dissout dans l'eau par une ébullition prolongée. La dissolution exposée à l'air donne des cristaux vert émeraude NiCl + 6H₂O. Le chlorure vert devient jaune, soit en se déshydratant, soit sous l'action de la chaleur en vase clos.

924. Sulfate de nickel (NiO, SO³ + 7H₂O). — Ce sel cristallise vers 15° en prismes à base rhombe. A une température plus élevée, il cristallise avec 6 éq. d'eau. Le sulfate double de nickel et d'ammoniaque sert au nickelage (920).

925. Caractères des sels de nickel. — Les sels de nickel sont à base de protoxyde. Anhydres, ils sont jaunes; les sels dissous sont verts. Ils ont une réaction acide. La potasse et les carbonates alcalins y produisent un précipité vert-pomme. L'ammoniaque colore les dissolutions en bleu ou en violet. Les sulfures alcalins y produisent un précipité noir.

COBALT (Co=29,5)

926. État naturel, extraction. — Le cobalt a été découvert en 1752 par Brandt. On le trouve à l'état d'arséniure CoAs (*smalline*) et de sulfuro-arséniure CoAs, CoS² (*cobalt gris, cobaltine*).

On obtient le cobalt en opérant comme pour le nickel : on chauffe l'arséniure

de cobalt avec du carbonate de potasse et du soufre, il se produit du sulfoarséniure de potassium soluble dans l'eau et du sulfure de cobalt. Ce dernier, lavé et traité par l'acide sulfurique, donne un sulfate d'où la potasse précipite l'oxyde de cobalt hydraté.

En calcinant l'oxyde de cobalt avec du charbon on obtient le métal. Pour l'avoir pur, on précipite l'oxyde de cobalt contenant un peu d'oxyde de nickel par l'acide oxalique. On redissout les deux oxalates dans l'ammoniaque et on laisse évaporer lentement l'ammoniaque; l'oxalate de nickel se précipite le premier en bleu-verdâtre; quand la teinte du précipité qui se forme devient rose, on décante la liqueur, qui abandonne alors de l'oxalate de cobalt pur. On décompose l'oxalate de cobalt par la chaleur.

Le cobalt ainsi obtenu, chauffé dans un creuset de chaux au feu de forge, donne un culot métallique (M. H. Sainte-Claire-Deville).

Le cobalt pur est blanc d'argent, très-malléable. Sa densité est 8,6. Il est magnétique à la température ordinaire; il est aussi peu fusible que le fer. Il est inaltérable à l'air à froid, mais il s'oxyde au rouge.

Il se dissout dans les acides chlorhydrique, sulfurique ou azotique étendus, avec dégagement d'hydrogène. En présence de l'acide azotique concentré, le cobalt devient passif comme le fer et le nickel.

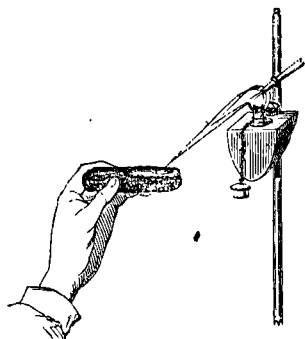


Fig. 544 — Coloration du borax par le cobalt.

Il se combine facilement avec le chlore, le soufre ou l'arsenic.

L'oxyde de cobalt, réduit au rouge par un courant de gaz hydrogène, donne du cobalt pulvérulent pyrophorique. Le cobalt pyrophorique peut dissoudre 100 volumes d'hydrogène.

927. Protoxyde de cobalt. — On le prépare anhydre en calcinant au rouge le carbonate de cobalt. Anhydre, il est vert foncé; hydraté, il est rose. Il est réduit par l'hydrogène au rouge.

Il se dissout dans le borax (fig. 544) en donnant un verre d'un beau bleu.

En se combinant avec la magnésie, il donne un composé rose.

— l'alumine, — bleu.

— l'oxyde de zinc, — vert (de Rilmann).

L'oxyde de cobalt sert à colorer en bleu les verres et la porcelaine.

928. Sesquioxyde de cobalt. — Le sesquioxyde de cobalt est noir; chauffé avec l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore; chauffé avec le chlorure de chaux, il dégage de l'oxygène. On l'obtient en calcinant légèrement l'azotate de cobalt, ou en laissant digérer l'hydrate de protoxyde dans un flacon plein de chlore.

OXYDE MAGNÉTIQUE Co^2O^3 . — S'obtient par la calcination ménagée du sesquioxyde.

929. Chlorure de cobalt. — On l'obtient en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le protoxyde, le sesquioxyde ou le carbonate de cobalt. La dissolution est rouge; elle donne des cristaux ayant pour formule $\text{CoCl} + 6\text{H}_2\text{O}$; concentrée, elle devient bleue sous l'influence de la chaleur. Ces changements de couleur font employer le chlorure de cobalt et le chlorure de nickel pour faire des encres sympathiques.

Lorsqu'on écrit avec une dissolution étendue de chlorure de nickel ou de cobalt, les caractères ne sont pas visibles, grâce à la faible coloration de la liqueur, mais, si on chauffe le papier, le chlorure se concentre et prend une couleur intense. Les caractères disparaissent de nouveau quand le papier, en se refroidissant, absorbe l'humidité de l'air.

Avec le chlorure de nickel, les caractères apparaissent en jaune; ils apparaissent en bleu, quand ils ont été tracés avec le chlorure de cobalt. Les caractères tracés avec un mélange de ces deux chlorures apparaissent en vert.

930. Smalt ou azur. — C'est un silicate de potasse et de cobalt.

Pour l'obtenir, on grille le minerai de cobalt (sulfo-arséniure de cobalt contenant un peu de nickel) de manière à se débarrasser de la plus grande partie de l'arsenic, qui se volatilise. Le résidu est calciné avec du sable blanc et de la potasse dans un creuset. La masse fondue se sépare en deux couches; l'inférieure, d'apparence métallique, et que l'on appelle *speiss*, est de l'arséniure de nickel impur contenant environ 50 de nickel, 40 d'arsenic et du soufre avec un peu de cobalt, de cuivre, etc.; elle sert à l'extraction du nickel. Au-dessus se trouve une masse vitreuse bleue, qui contient environ 70 pour 100 de silice, 6,5 de protoxyde de cobalt, 20 de potasse et de soude et un peu d'alumine, de nickel et de fer. Ce verre bleu (*smalt*) est broyé entre des meules et réduit en poudre fine. Cette matière, mise en suspension dans l'eau, donne des poudres d'autant plus fines et d'un bleu d'autant plus clair, qu'elles se déposent plus lentement. Ce *bleu d'azur* est employé pour la peinture sur porcelaine.

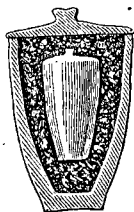
Le *bleu Thénard* s'obtient en calcinant un mélange intime de phosphate de cobalt et d'alumine gélatineuse.

931. Sulfate de cobalt ($\text{CoO}, \text{SO}^5 + 7\text{HO}$). — Ce sel cristallise en prismes obliques à base rhombe, rouges.

932. Azotate de cobalt ($\text{CoO}, \text{AzO}^5 + 6\text{HO}$). — On l'obtient pur, en prismes rhomboïdaux obliques (Marignac), en traitant à l'ébullition l'oxyde en excès par l'acide azotique.

933. Caractères des sels de cobalt. — Les principaux sels de cobalt sont à base de protoxyde. Dissous dans une grande quantité d'eau, ils sont rose fleur de pêcher, ou rouge grenat. Leurs dissolutions concentrées deviennent généralement bleues par la chaleur. Leur réaction est toujours acide.

La potasse y détermine un précipité bleu de sel basique, qui devient rose en présence d'un excès d'alcali. Les carbonates y donnent un précipité rose de carbonate de cobalt. L'ammoniaque y détermine un précipité bleu verdâtre soluble dans un excès de réactif. Les sulfures alcalins y donnent un précipité noir. Au chalumeau, ils donnent avec le borax une perle bleue.



MANGANÈSE

Équiv. en poids = 27,5.

934. Préparation. — Propriétés. — L'existence du manganèse a été signalée par Scheele en 1774 dans la manganésie noire (bioxyde de manganèse). Il a été isolé par Gahn.

Ses propriétés ne sont bien connues que depuis que M. H. Sainte-Claire Deville l'a préparé en décomposant le carbonate de manganèse par le charbon à la température du rouge blanc dans un creuset de chaux, entouré de chaux vive, et contenu dans un creuset très-réfrac-

Fig. 545. — Préparation du manganèse dans un creuset de chaux entouré de chaux vive.

taire (*fig. 345*). C'est un métal d'un gris blanchâtre dont la densité est environ 7,2. Il décompose l'eau à 100° et s'oxyde quand on le chauffe au contact de l'air.

FERROMANGANÈSES. — En réduisant par le charbon des mélanges d'oxydes de manganèse et de minerais de fer, on obtient des *ferromanganèses* employés dans la métallurgie du fer et de l'acier (**896**).

OXYDES DE MANGANÈSE

935. Composition. — On connaît plusieurs composés oxygénés :

Le protoxyde de manganèse.	MnO	base énergique isomorphe de l'oxyde de zinc et de la magnésie.
Le sesquioxyde.	Mn_2O_3	base faible isomorphe de l'alumine et du sesquioxyde de fer.
L'oxyde salin.	Mn_2O^4	analogue à l'oxyde magnétique de fer ou Fe_2O^4 .
Le bioxyde.	MnO_2	oxyde singulier et quelquefois indifférent.
L'acide manganique.	MnO_3	acide isomorphe de l'acide chromique.
L'acide permanganique.	Mn^2O^7	acide énergique.

936. Protoxyde de manganèse. — On obtient le protoxyde de manganèse en réduisant par l'hydrogène le bioxyde de manganèse chauffé dans un tube de verre D (*fig. 346*). Le protoxyde est alors sous forme de pou-

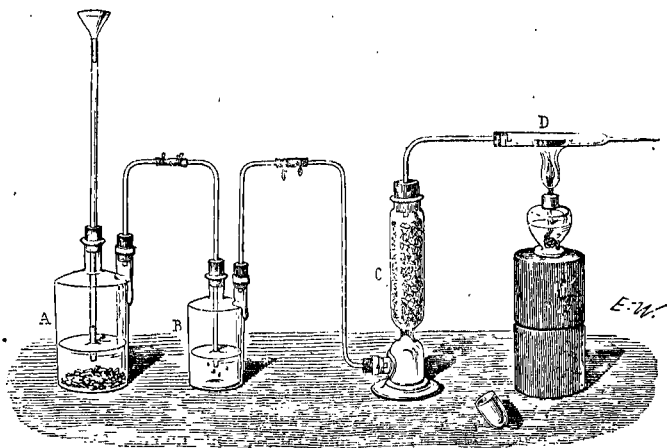


Fig. 346. — Préparation du protoxyde de manganèse en réduisant le bioxyde par l'hydrogène.

dre verte; il cristallise en octaèdres réguliers quand on le chauffe au rouge dans un courant très-lent d'acide chlorhydrique (H. Sainte-Claire Deville).

La potasse, versée dans une solution de sel de protoxyde de manganèse, donne un précipité blanc d'hydrate de protoxyde de manganèse qui brunit à l'air.

937. Sesquioxyde de manganèse. — Il existe dans la nature à l'état anhydre (*braunite*) et à l'état l'hydraté (*acerdèse*). On le produit artificiellement par l'oxydation de l'hydrate de protoxyde de manganèse à l'air, ou par l'action du chlore sur de l'eau tenant en suspension du carbonate de manganèse. Il est ramené par les acides à l'état de protoxyde.

938. Oxyde salin Mn^5O^4 . — Il existe dans la nature (*haussmanite*) et se produit quand on calcine le bioxyde de manganèse (42) ; il est rouge brun.

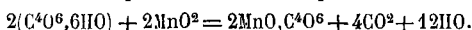
939. Bioxyde de manganèse. — Le bioxyde naturel (*pyrolusite*) est cristallisé en prismes obliques à base rhombe, qui ont l'éclat gris de l'acier ; sa poussière est noire. Il est ordinairement mélangé avec du sesquioxyde de manganèse hydraté, ainsi qu'avec du sesquioxyde de fer, des carbonates de chaux ou de baryte et de la silice. — Pour le préparer à l'état de pureté dans les laboratoires, on transforme d'abord en azotate, par une ébullition prolongée avec de l'acide azotique, le chlorure impur que l'on obtient dans la préparation du chlore. L'azotate de manganèse impur est ensuite légèrement calciné : il se dégage de l'acide hypoazotique, et le protoxyde de manganèse passe à l'état de bioxyde. On reprend par l'acide azotique la masse calcinée : le bioxyde de manganèse reste insoluble, tandis que toutes les autres bases (chaux, baryte, oxyde de fer) se dissolvent.

940. Propriétés. — Le bioxyde de manganèse chauffé au rouge perd le tiers de son oxygène et se change (42) en oxyde salin : $3MnO^2 = 2O + Mn^5O^4$.

Traité par l'acide chlorhydrique (338), il donne du chlore et du protochlorure :



Le bioxyde de manganèse est un oxyde singulier ; il joue cependant quelquefois le rôle de base, comme avec l'acide sulfurique concentré avec lequel il forme un sel $MnO^2, 2SO^3$ (M. Fremy). Il joue aussi le rôle d'acide (acide manganoux) avec la baryte, la chaux et la magnésie (M. Weldon, 338, 3^e). Chauffé avec une dissolution d'acide oxalique, il se transforme en protoxyde et change une partie de l'acide oxalique en acide carbonique :



941. Applications. — Le bioxyde de manganèse est employé pour la préparation de l'oxygène. La facilité avec laquelle il cède une partie de son oxygène le fait employer dans les verreries pour décolorer le verre noirci par des matières charbonneuses. Une petite quantité de ce corps, projetée dans les creusets, suffit pour brûler le charbon ; et le bioxyde ramené à l'état de protoxyde se dissout sans donner de coloration. De là le nom de *savon des verriers* donné au bioxyde de manganèse. — En augmentant la dose de bioxyde, on donne au verre une belle teinte violette.

Les huiles employées pour délayer les couleurs sont rendues siccatives par l'ébullition avec du bioxyde de manganèse, qui leur cède de l'oxygène.

La plus grande partie du bioxyde de manganèse est employée à la préparation du chlore, destiné à la fabrication des hypochlorites décolorants.

942. Essai du bioxyde de manganèse. — Comme les manganèses naturels ne sont pas purs, on détermine la quantité de bioxyde qu'ils contiennent, et qui seule est utile pour la fabrication du chlore. La méthode employée a été imaginé par Gay-Lussac en 1824. Elle est fondée sur ce que 3^e980 de bioxyde, traités par l'acide chlorhydrique, produisent un litre de chlore qui, dissous par la potasse étendue et amenée à former 4 litre, donne un chlorure décolorant marquant 100°. Un bioxyde naturel qui, traité de la même manière, donnera un hypochlorite marquant seulement 25°, contiendra seulement 25 pour 100 de bioxyde pur. Pour faire l'essai, on prend 3^e980 du bioxyde naturel que l'on introduit dans un très-petit matras où on ajoute ensuite 25 gr. d'a-

cide chlorhydrique concentré ; on ferme le matras (*fig. 547*) avec un bouchon traversé par un tube recourbé, dont la grande branche a environ 60 centimètres de long et plonge dans une dissolution étendue de potasse, contenue dans un ballon à long col d'un demi-litre. On chauffe d'abord lentement, puis plus rapidement, jusqu'à ce que, le liquide entrant en ébullition, la vapeur

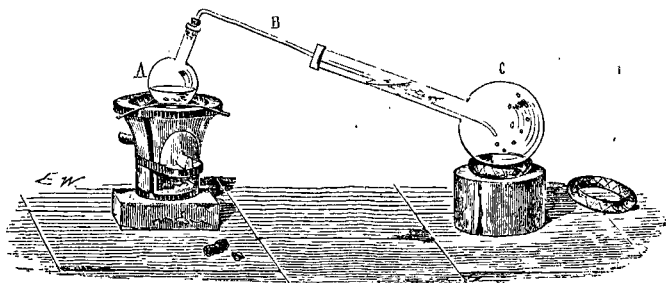
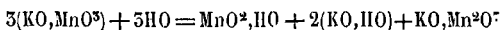


Fig. 547. — Essai d'un bioxyde de manganèse.

d'eau ait chassé tout le chlore. On retire ensuite avec précaution le tube et on met la liqueur alcaline dans un matras d'un litre, que l'on remplit avec de l'eau ayant servi à rincer le ballon. On fait l'essai de ce chlorure par la méthode du § 811.

943. Acide manganique. — Ce corps nous présente un exemple remarquable de la propriété qu'ont certains oxydes d'acquies les propriétés acides en se suroxydant.

Si on calcine dans un creuset, au contact de l'air, du bioxyde de manganèse avec de la potasse, ou mieux avec du nitre, qui peut céder à la fois de l'oxygène et de la potasse, on obtient une masse verte formée de manganate de potasse. Cette masse, traitée par une petite quantité d'eau, donne une belle dissolution d'un vert foncé. Le manganate de potasse est soluble dans l'eau chargée de potasse ; mais, en présence de l'eau pure, il passe au rouge en laissant un précipité brun d'hydrate de bioxyde de manganèse ; il s'est formé dans ce cas du permanganate de potasse :



Les acides dédoublent le manganate de potasse en sel de protoxyde et en permanganate. Les alcalis réduisent, au contraire, le permanganate à l'état de manganate, et font repasser la couleur du rouge au vert. Ces changements de couleur ont fait donner à la dissolution de manganate de potasse le nom de *caméléon minéral*.

944. Acide permanganique. — L'acide permanganique a été découvert par Mitscherlich. M. Aschoff le prépare en versant du permanganate de potasse en poudre dans de l'acide sulfurique refroidi à -20° . C'est un liquide brun foncé qui, à l'air, en attire l'humidité. Chauffé, il détone à 65° .

On prépare ordinairement le permanganate de potasse en chauffant ensemble, dans un creuset en fer, parties égales de bioxyde de manganèse et de chlorate de potasse, avec une partie et quart de potasse, dissoute dans très-peu d'eau. Quand la masse a été portée peu à peu au rouge sombre, on la laisse refroidir, et on la reprend par l'eau bouillante. On obtient ainsi une liqueur pourpre qui

cède facilement son oxygène aux matières organiques et à tous les corps réducteurs. Aussi est-elle employée dans l'analyse chimique, pour reconnaître et doser l'acide sulfureux, qui peut se trouver dans l'acide chlorhydrique du commerce; pour reconnaître la présence des composés nitreux dans l'acide sulfurique; les sels de protoxyde de fer, etc.

Le permanganate de potasse est employé comme oxydant : il oxyde à la température ordinaire l'acétylène et le transforme en acide oxalique.

945. Protochlorure de manganèse ($MnCl+4HO$). — On l'obtient en traitant le bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique; il se dégage du chlore (338), et il reste du protochlorure de manganèse impur que l'on débarrasse du chlorure de fer, qu'il contient d'ordinaire, en le faisant bouillir avec du carbonate de manganèse en excès.

Le chlorure $MnCl+4HO$ (prismes rhomboïdaux obliques) est rose, il devient anhydre par la chaleur. Chauffé au contact de l'air, il perd du chlore et absorbe de l'oxygène. Le chlorure de manganèse est réduit par la vapeur de sodium et donne du manganèse cristallisé (M. Frémy).

946. Sesquichlorure de manganèse. — On l'obtient en dissolvant le sesquioxyde de manganèse dans l'acide chlorhydrique refroidi. La dissolution rouge perd du chlore quand on la chauffe, et donne du protochlorure.

947. Carbonate de manganèse. — Il existe dans la nature, cristallisé en rhomboédres isomorphes du carbonate de chaux et du carbonate de fer, avec lesquels il est souvent mélangé. On prépare artificiellement le carbonate de manganèse en versant une dissolution de carbonate de soude dans un sel de protoxyde de manganèse. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau; par l'action de la chaleur, elle perd de l'acide carbonique et laisse de l'oxyde salin.

948. Sulfate de manganèse. — On le prépare en traitant le bioxyde de manganèse par l'acide sulfurique. Il cristallise avec 7 équiv. d'eau au-dessous de $+6^{\circ}$, et est isomorphe du sulfate de fer. Entre 7° et 20° , il cristallise avec 5 équiv. d'eau et est alors isomorphe du sulfate de cuivre.

949. Caractères des sels de manganèse. — Ils sont roses quand ils contiennent de l'eau de cristallisation, et deviennent blancs en la perdant.

La potasse y produit un précipité rose qui devient brun à l'air; les carbonates alcalins y produisent un précipité blanc de carbonate de manganèse.

L'ammoniaque précipite incomplètement les sels neutres et pas du tout les sels acides, parce qu'il se forme un sel double que l'ammoniaque ne précipite pas.

Les sulfures alcalins donnent dans les liqueurs neutres un sulfure blanc rosé.

Au chalumeau, ils donnent avec le carbonate de soude, dans la flamme oxydante, un manganate qui se dissout dans l'eau en la colorant en vert.

Un sel de manganèse chauffé avec de l'acide nitrique et de l'oxyde puce de plomb donne une coloration pourpre intense (H. Rose). Cette coloration permet de reconnaître l'existence du manganèse dans des fers carburés qui en contiennent moins de $\frac{1}{10000}$ (M. Boussingault).

CHROME (Cr)

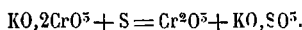
Équiv. en poids = 26,25.

950. État naturel. — Préparation. — Le chrome, découvert en 1797 par Vauquelin, existe dans la nature à l'état de chromate de plomb (PbO, CrO_5) *plomb rouge de Sibérie*) et de chromite de fer FeO, Cr_2O_5 (*fer chro mé*). Ce de-

nier minéral sert à préparer le bichromate de potasse (954) avec lequel on obtient tous les composés du chrome.

Pour obtenir le chrome métallique, M. H. Sainte-Claire Deville chauffe à la plus haute température d'un bon fourneau à vent un mélange intime d'oxyde de chrome et de charbon dans un creuset de chaux. Le métal est alors en masse métallique d'un gris blanc, aussi dure que le corindon, et dont la densité est 6,0. Il cristallise en octaèdres réguliers. Il est magnétique à -15° . Le chrome métallique ne s'oxyde pas à l'air, à la température ordinaire. Au rouge, il se transforme en sesquioxyde. Il brûle dans le chlore en donnant un chlorure violet. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique. Le chrome métallique n'a pas d'usage, mais ses composés sont utilisés dans l'industrie.

951. Sesquioxyde de chrome. — Le sesquioxyde de chrome s'obtient anhydre en chauffant 2 parties de bichromate de potasse avec une partie de soufre. La moitié de l'oxygène de l'acide chromique s'unit au soufre pour donner de l'acide sulfurique qui se combine avec la potasse, et il se produit du sesquioxyde de chrome :



On le débarrasse du sulfate par des lavages ; c'est une poudre verte amorphe, insoluble dans l'eau, dans les acides et dans les alcalis, irréductible par l'hydrogène et par le soufre. On l'obtient également amorphe par la calcination du chromate de sous-oxyde de mercure (Hg^2O , CrO^3).

M. Wöhler l'a obtenu cristallisé en faisant passer un courant d'acide chlorochromique dans un tube de porcelaine. Il se produit également à l'état cristallisé quand on chauffe du bichromate de potasse avec du sel marin.

Pour l'obtenir à l'état d'hydrate, on verse de l'ammoniaque dans une dissolution de sesquichlorure ; on a alors un précipité bleuâtre. Cet hydrate est bleu verdâtre, soluble dans la potasse et insoluble dans l'ammoniaque, si le sel de sesquioxyde d'où on l'a précipité était *vert*. Il est bleu violet, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide acétique, si le sel d'où on l'a précipité était *violet* ; il se transforme facilement en son isomère bleu verdâtre. Ces hydrates contiennent 9 équiv. d'eau qu'ils perdent sous l'influence de la chaleur.

On prépare un autre hydrate $\text{Cr}^2\text{O}^3, 5\text{H}_2\text{O}$ en chauffant au rouge sombre un mélange de 3 parties d'acide borique et 4 partie de bichromate de potasse humecté d'un peu d'eau. En reprenant la masse calcinée par l'eau, on décompose le borate double de chrome et de potasse qui s'est formé, et on obtient du sesquioxyde de chrome hydraté $\text{Cr}^2\text{O}^3, 2\text{H}_2\text{O}$; les eaux de lavage contiennent du borate de potasse et de l'acide borique qui servent à une nouvelle préparation (M. Guignot). L'hydrate ainsi obtenu est d'un beau vert dont la teinte n'est pas altérée par la lumière. On l'appelle *vert émeraude*. Il est insoluble dans l'eau et les alcalis ; les acides l'attaquent.

952. Propriétés. — Le sesquioxyde de chrome anhydre est fusible au feu de forge ; il est alors assez dur pour rayer le quartz.

Quand on chauffe à 100° l'hydrate précipité par les alcalis, il perd toute son eau, et l'oxyde anhydre ainsi préparé est soluble dans les acides. Si on le chauffe au rouge, il devient incandescent et perd la propriété de se dissoudre dans les acides. L'alumine et le sesquioxyde de fer présentent la même particularité.

Le sesquioxyde de chrome, calciné avec des alcalis au contact de l'air, ou en vase clos avec du nitre, donne du chromate de potasse.

Le sesquioxyde de chrome réduit par le charbon donne le métal.

On trouve dans la nature le *fer chromé* ($\text{FeO}, \text{Cr}^2\text{O}^3$), qui correspond à l'oxyde magnétique ($\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$) et au spinelle $\text{MgO}, \text{Al}^2\text{O}^3$.

Usages. — L'oxyde anhydre est employé pour colorer les verres et la porcelaine. L'oxyde hydraté (*vert Guignet*) sert dans l'impression des toiles.

953. Acide chromique. — Cet acide a été préparé d'abord en faisant arriver dans une capsule de platine, contenant de l'eau, des vapeurs d'oxyfluorure de chrome obtenu en chauffant dans un vase de platine 4 p. de chromate de plomb avec 3 p. de fluorure de calcium et 5 p. d'acide sulfurique. Les vapeurs rouges qui se dégagent donnent, au contact de l'eau, de l'acide fluorhydrique et de l'acide chromique qui cristallise par évaporation. On obtient aussi l'acide chromique en versant dans une dissolution chaude et concentrée de bichromate de potasse un excès d'acide sulfurique concentré et pur ; l'acide chromique mis en liberté se dépose, par le refroidissement de la liqueur, en aiguilles prismatiques d'un beau rouge, que l'on sépare par décantation de l'eau mère. On place ces cristaux sur de la porcelaine dégraissée qui absorbe le reste de l'acide sulfurique et le bisulfate de potasse. Les cristaux égouttés sont ensuite repris par l'eau, et la liqueur, débarrassée par le chromate de baryte des dernières traces d'acide sulfurique, est évaporée dans le vide.

L'acide chromique fond vers 500° et se décompose à une température plus élevée. Il est déliquescent ; il attire l'humidité de l'air et produit un liquide brun foncé. Il est soluble dans l'alcool ordinaire.

C'est un oxydant très-énergique : l'alcool absolu, versé goutte à goutte sur l'acide cristallisé, s'enflamme et transforme l'acide en sesquioxyde de chrome.

L'acide sulfureux réduit aussi l'acide chromique, et donne du sulfate de sesquioxyde de chrome $3\text{SO}^2 + 2\text{CrO}^3 = \text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$.

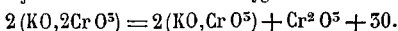
L'acide chromique pur transforme : l'acétylène en acide acétique à la température ordinaire ; l'éthylène en aldéhyde ($\text{à } 120^\circ$) ; le propylène en acétone ($\text{à } 40^\circ$) ; le camphène en camphre, en passant à l'état de chromate de sesquioxyde de chrome $5\text{CrO}^3 = \text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{CrO}^3 + \text{O}^5$.

Ces oxydations sont plus modérées que celles produites par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique (M. Berthelot).

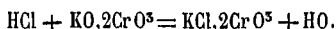
Il forme avec les bases des chromates neutres et des bichromates.

954. Bichromate de potasse. — Le bichromate de potasse se prépare dans les laboratoires en chauffant au rouge 2 parties de fer chromé ($\text{FeO}, \text{Cr}^2\text{O}^3$) avec une partie de nitre. Dans l'industrie, on calcine le minerai de chrome avec de la chaux et du carbonate de potasse sur la sole d'un four à reverbère. L'oxydation est alors déterminée par l'oxygène de l'air. On reprend ensuite par l'eau, et on ajoute de l'acide acétique pour se débarrasser de la silice et de l'alumine qui proviennent soit du minerai, soit des creusets employés. L'acide acétique fait passer le chromate neutre formé à l'état de bichromate que l'on fait cristalliser.

Les cristaux de bichromate sont anhydres et de couleur rouge orangé. Ils sont inaltérables à l'air et se dissolvent dans 10 fois leur poids d'eau froide. C'est un sel vénéneux qui se décompose par la chaleur en donnant du chromate neutre, du sesquioxyde de chrome et de l'oxygène :

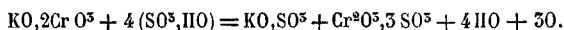


En versant de l'acide chlorhydrique concentré dans une dissolution chaude de bichromate de potasse concentré, on obtient du bichromate de chlorure de potassium en prismes rouge orangé :



On obtient de même le bichromate de fluorure de potassium (M. L. Varennes).

Quand on chauffe le bichromate cristallisé avec de l'acide sulfurique concentré, il dégage de l'oxygène en se transformant en sulfate de sesquioxyde de chrome et en sulfate de potasse, qui, dissous, donnent par évaporation de l'alun de chrome, isomorphe de l'alun d'alumine :



955. Chromate neutre de potasse.— On obtient le chromate neutre en traitant le bichromate par le carbonate de potasse. Il cristallise anhydre en prismes droits à base rhombe, jaune citron. Il est très-soluble dans l'eau bouillante. Il est vénéneux comme le bichromate.

1 partie de chromate neutre peut colorer 40 000 fois son poids d'eau.

Ce chromate neutre est utilisé dans la fabrication des toiles peintes; traité par un sel de plomb, il donne le *jaune de chrome* PbO, CrO_3 employé dans la peinture. Le jaune de Cologne est formé de 25 de chromate de plomb, 15 de sulfate de plomb et 60 de sulfate de chaux.

Le jaune de chrome, projeté peu à peu dans du nitre en fusion, donne un chromate basique (*rouge de chrome*). On obtient également ce corps en faisant bouillir le jaune de chrome avec une solution de potasse.

956. Acide perchromique Cr_2O_7 . — L'acide perchromique se forme quand on ajoute de l'eau oxygénée à de l'acide chromique (Barreswil). C'est un liquide d'un bleu pur; sa dissolution, agitée avec de l'éther, se décolore: l'éther dissout tout l'acide en se colorant en bleu foncé. Cet acide est très-instable, il se décompose lentement, à la température ordinaire, en acide chromique et oxygène. Sa formation, par l'action de l'eau oxygénée, en fait un réactif très-sensible de ce corps.

957. Protochlorure de chrome. — Ce corps a été obtenu anhydre par M. Péligot, en faisant passer un courant de gaz hydrogène sec sur du sesquichlorure de chrome chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. C'est un corps blanc, soluble dans l'eau. On obtient le protochlorure dissous en mettant des lames de zinc dans une dissolution de sesquichlorure. Sa dissolution est bleue; elle attire l'oxygène de l'air et donne un oxychlorure $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$.

958. Sesquichlorure de chrome. — On le prépare en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange intime de sesquioxyde de chrome et de charbon, chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Il se dégage de l'oxyde de carbone et il se forme du sesquichlorure en paillettes brillantes, couleur fleur de pêcher. Ce corps, à peu près insoluble dans l'eau froide, se dissout lentement dans l'eau bouillante lorsqu'il est pur, mais il se dissout très-rapidement, si on ajoute $\frac{1}{10000}$ de protochlorure de chrome (Péligot) ou de protochlorure d'étain ou de cuivre (Moberg).

Le chlorure de chrome réduit par la vapeur de sodium donne du chrome métallique (M. Fremy).

959. Acide chlorochromique CrO^2Cl . — Ce corps peut être regardé comme de l'acide chromique, dans lequel 1 équivalent d'oxygène aurait été remplacé par 1 équivalent de chlore; on l'obtient en fondant ensemble 10 parties de sel marin avec 17 parties de bichromate de potasse; on coule la masse fondue et on la concasse en petits fragments qu'on met avec 30 parties d'acide sulfurique concentré dans une cornue de verre. Il se dégage, sans qu'on ait

besoin de chauffer, des vapeurs qui se condensent dans un récipient refroidi.

Le liquide obtenu est rouge de sang, sa densité est 1,71. Il bout à 121°. La densité de sa vapeur est 5,548. Au contact de l'eau il se décompose en acide chromique et en acide chlorhydrique $\text{CrO}^2\text{Cl} + \text{HO} = \text{CrO}^3 + \text{HCl}$.

Cette réaction est analogue à celles que nous avons obtenues avec les acides chlorosulfurique (419) et chloroxycarbonique (435).

960. Alun de chrome. — On dissout dans 1 litre d'eau chaude 150 grammes de bichromate de potasse, et on y ajoute 250 grammes d'acide sulfurique. Quand la liqueur s'est refroidie, on y verse peu à peu 60 grammes d'alcool qui réduit l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome. Si pendant cette dernière opération la température ne s'est pas élevée, on a, au bout de 24 heures, de beaux octaèdres réguliers d'alun violet $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 + \text{KOSO}^3 + 24\text{HO}$; mais, si la température s'est élevée, la solution prend une teinte verte, et la cristallisation ne se produit qu'au contact d'un cristal d'alun violet (Gernez), la modification verte revenant alors peu à peu à la modification violette. Cet alun se produit comme résidu dans plusieurs industries, où le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique sont employés comme oxydants.

961. Sels de protoxyde de chrome. — Ces sels, étudiés par M. Péligot et par M. Moberg, se transforment facilement en sels de sesquioxyde. Ce sont des réducteurs énergiques. — On obtient l'acétate en traitant par l'acétate de soude une dissolution de protochlorure de chrome. Il cristallise en prismes rouges, brillants, ayant pour formule $\text{CrO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}^5 + \text{HO}$.

Le sulfate double $\text{CrO}, \text{SO}^3 + \text{KO}, \text{SO}^3 + 6\text{HO}$, qui correspond au composé analogue de la magnésie, s'obtient en laissant en contact, dans un flacon bouché, des solutions concentrées de protochlorure de chrome et de sulfate de potasse avec une quantité d'alcool suffisante pour faire naître un léger précipité (M. Péligot).

962. Caractères des chromates. — Les chromates neutres ou basiques sont insolubles, sauf les chromates alcalins. Les chromates acides sont tous solubles. Ils sont décomposés par la chaleur, ainsi que par les corps réducteurs, tels que l'acide sulfureux, l'acide sulphydrique, l'alcool, etc.

963. Caractères des sels de chrome. — 1° SELS DE PROTOXYDE. La potasse y donne un précipité brun d'oxyde salin. Le sulfure de potassium donne un précipité noir. Le sesquichlorure d'or donne un précipité d'or métallique.

2° SELS DE SESQUIOXYDE. Les sels préparés à froid sont violets. Ils cristallisent facilement. Les sels préparés à 100° sont verts; on obtient le même résultat en faisant bouillir les sels violets. Ils ne cristallisent pas, mais repassent peu à peu à l'état violet en perdant de la chaleur.

L'ammoniaque donne dans les sels verts un précipité insoluble dans un excès de réactif, et dans les sels violets un précipité soluble dans un excès de réactif.

CADMIUM (Cd = 56)

964. Historique. — Dans l'automne de 1817, Stromeyer, chargé de l'inspection des pharmacies du Hanovre, signala, dans certains échantillons d'oxyde de zinc, un corps nouveau auquel il proposa de donner le nom de cadmium. La nature et les caractères de ce corps furent découverts, au printemps suivant, par Hermann. Celui-ci, qui préparait en grand de l'oxyde de zinc, parvint à en isoler le cadmium, et en fit connaître les principales propriétés.

965. État naturel. — Le cadmium se trouve dans la nature à l'état de

sulfure de cadmium ; mais il se rencontre fréquemment dans les blendes de la Silésie, dans le silicate et le carbonate de zinc de Freiberg, du Derbyshire et du Cumberland ; il accompagne le zinc comme le nickel accompagne le cobalt.

966. Extraction. — Presque tout le cadmium que l'on trouve dans le commerce vient des usines de zinc de la Silésie. Quand on soumet à la distillation les minerais de zinc cadmifères, mélangés de charbon, le cadmium, plus volatil que le zinc, distille le premier : aussi se trouve-t-il principalement dans les poussières brunes (*cadmies*) qui, pendant les premières heures, se condensent dans les allonges adaptées aux cornues de distillation. Ces poussières sont dissoutes dans l'acide sulfurique étendu. La dissolution traitée par un courant de gaz acide sulhydrique donne un précipité de sulfure de cadmium mêlé de sulfure de cuivre et d'un peu de sulfure de zinc. On dissout ce précipité dans l'acide chlorhydrique, et on ajoute ensuite du carbonate d'ammoniaque qui ne précipite que le carbonate de cadmium, les carbonates de cuivre et de zinc étant solubles dans le carbonate d'ammoniaque.

967. Propriétés. — Le cadmium est un métal blanc qui, par son éclat, se rapproche plus de l'étain que du zinc. Il est plus mou que ces métaux. Il se courbe facilement ; il graisse les limes et laisse une trace grise quand on le frotte sur du papier. C'est un métal très-malléable et très-ductile.

Sa densité est 8,6 ; elle peut s'élever par l'écroutissage à 8,69.

La chaleur spécifique du cadmium à l'état solide est 0,0567, sa chaleur de fusion est 13,66. Il fond à 320° (Person), et bout à la température de 860° (H. Deville et L. Troost) ; sa vapeur est de couleur orangée ; refroidie lentement, elle cristallise en octaèdres réguliers. Sa densité de vapeur est 5,94.

On doit éviter de respirer des vapeurs de cadmium, car elles sont suffocantes ; elles produisent une sensation douceâtre et styptique sur les lèvres et une saveur de laiton répugnante dans l'arrière-bouche. Elles occasionnent des maux de tête, une constriction dans la poitrine et des nausées.

Le cadmium, chauffé à l'air, brûle et se transforme en oxyde jaune brun. Sa vapeur décompose l'eau au rouge en dégageant de l'hydrogène.

Ce métal se dissout avec dégagement d'hydrogène dans les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique et même acétique, en formant des sels incolores, solubles dans l'eau ; ces sels donnent avec une lame de zinc du cadmium cristallisé. Ils précipitent en jaune par l'acide sulhydrique et les sulfures alcalins. L'acide sulfureux en dissolution est attaqué par le cadmium, qui se dissout sans dégagement de gaz hydrogène, en donnant du sulfite et du sulfure.

968. Alliages. — Le cadmium, quoique très-ductile, forme des alliages cassants avec l'or, le platine et le cuivre. Il forme au contraire des alliages très-ductibles et malléables avec le plomb, l'étain et même l'argent.

969. Oxyde de cadmium (CdO). — Il s'obtient anhydre en chauffant le cadmium au contact de l'air, ou par la calcination du carbonate ou de l'azotate de cadmium. Il est jaune brun ou brun plus ou moins foncé, suivant la température à laquelle il a été calciné. Sa densité est 6,95.

Il est réduit par le charbon ou par l'hydrogène à une température élevée.

Sa facile réduction par l'hydrogène permet de le séparer du zinc, dont l'oxyde est très-difficilement réductible par ce gaz. On fait passer un courant de gaz hydrogène sur le mélange des deux oxydes chauffés dans un tube de verre ; le cadmium réduit se condense dans les parties froides du tube (Barreswil).

On obtient l'oxyde de cadmium hydraté, blanc et gélatineux, en décomposant

un sel de cadmium en dissolution par un excès de potasse ou de soude. Cet hydrate est soluble dans l'ammoniaque; il attire l'humidité de l'air et se change en carbonate; il perd facilement son eau sous l'influence de la chaleur.

Le cadmium se dose toujours à l'état d'oxyde anhydre.

970. Sulfure de cadmium (CdS). — Il se rencontre dans la nature en cristaux d'un jaune clair, ayant la forme d'un prisme hexagonal, terminé par une pyramide hexagonale; on l'appelle *greenokite*: sa densité est 4,8.

On prépare le sulfure de cadmium en précipitant un sel soluble de cadmium par l'acide sulfhydrique ou par un sulfure alcalin; on l'obtient encore en chauffant un mélange de soufre et d'oxyde de cadmium.

Le sulfure artificiel, amorphe, chauffé dans un courant de gaz hydrogène, se réduit en vapeur de cadmium et acide sulfhydrique, qui donnent naissance à une réaction inverse dans les parties froides du tube; il s'y dépose des cristaux identiques à la *greenokite* naturelle (H. Sainte-Claire Deville et L. Troost).

971. Chlorure de cadmium (CdCl). — On l'obtient en évaporant la dissolution de cadmium dans l'acide chlorhydrique. Il fond vers 400° et entre en ébullition vers 700°. Les vapeurs se condensent en une masse cristalline.

972. Iodure de cadmium (CdI₂). — L'iodure de cadmium peut s'obtenir en faisant passer des vapeurs d'iode sur du cadmium fondu, ou bien en faisant digérer de l'iode et du cadmium humectés d'un peu d'eau.

Ce sel est blanc, nacré, très-brillant, inaltérable à l'air et très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est employé en médecine et en photographie.

973. Carbonate de cadmium (CdO, CO₂). — On l'obtient en décomposant un sel de cadmium par un carbonate soluble. Le précipité lavé et séché est insoluble dans l'eau et dans le carbonate d'ammoniaque, ce qui permet de séparer le cadmium du zinc et du cuivre.

Le carbonate de cadmium se forme encore quand on abandonne l'hydrate d'oxyde de cadmium au contact de l'air, à la température ordinaire.

974. Sulfate de cadmium (CdO, SO₃). — Le cadmium forme avec l'acide sulfurique plusieurs sulfates dont la composition dépend des circonstances où le produit s'est formé. Pour obtenir le sulfate neutre, on dissout dans l'acide sulfurique étendu l'oxyde ou le carbonate de cadmium; on peut même employer le métal, en ayant la précaution d'ajouter un peu d'acide azotique que l'on chasse à la fin, par évaporation. Le sulfate neutre est incolore, très-soluble dans l'eau; il cristallise avec 4 équiv. d'eau (CdO, SO₃ + 4H₂O) en beaux prismes droits à base rectangle. Ces cristaux, soumis à l'action de la chaleur, perdent leur eau de cristallisation sans fondre. Le sulfate de cadmium forme des sels doubles avec les sulfates de potasse, d'ammoniaque et de magnésie.

Au rouge il abandonne la moitié de son acide et se change en sulfate bibasique 2CdO, SO₃. Au rouge blanc il se dégage de l'acide sulfureux et de l'oxygène, et il reste seulement de l'oxyde de cadmium.

Le sulfate de cadmium est employé en médecine dans les maladies des yeux.

INDIUM (In = 56,7)

975. État naturel. — Propriétés. — L'indium a été découvert en 1863 par M. Richter. Il se rencontre dans la blende (sulfure de zinc) de Freiberg; 100 k. de cette blende contiennent 50 grammes d'indium. Dans le traitement

métallurgique de ce minerai, l'indium passe à la distillation avec le zinc; c'est de ce dernier métal qu'on l'extrait.

Pour extraire l'indium du zinc de Freiberg, on traite ce métal par l'acide chlorhydrique, ou par l'acide sulfurique étendu, en quantité insuffisante pour tout dissoudre. L'indium, étant précipité par le zinc, reste tout entier dans le résidu noir, qui contient en outre l'excès de zinc avec un peu de plomb, de cuivre et de fer. Ce résidu est traité par l'acide sulfurique concentré et chaud en excès; on évapore à siccité et on reprend par l'eau, qui dissout les sulfates d'indium, de zinc, de fer et de cuivre. On ajoute alors un grand excès d'ammoniaque qui précipite l'oxyde d'indium avec un peu de fer. On redissout l'oxyde d'indium impur dans l'acide sulfurique étendu et on précipite l'indium par le zinc pur. On fond ensuite l'indium avec du cyanure de potassium.

L'indium est un métal blanc, plus mou et plus malléable que le plomb; il fond à 176°. Sa densité est 7,4. Il est inaltérable à l'air. Les propriétés de ses composés le rapprochent du cadmium; il s'en distingue par l'insolubilité de son oxyde dans l'ammoniaque.

M. Bunsen, après avoir déterminé la chaleur spécifique de l'indium, a démontré que l'équivalent 37,9, admis d'abord, doit être remplacé par 56,7, qui satisfait à la loi des chaleurs spécifiques: $0,0574 \times 56,7 = 3,23$.

Sous-oxyde. L'indium forme un sous-oxyde InO noir; on l'obtient en réduisant le sesquioxyde par l'hydrogène à 500°.

Sesquioxyde In_2O_3 . Ce composé se forme par l'oxydation de l'indium au rouge. On l'obtient également par la calcination de l'azotate. Il est jaune, peu fusible, soluble dans les acides, avec lesquels il forme des sels. On le prépare à l'état d'hydrate $\text{In}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$, en traitant un sel d'indium par l'ammoniaque.

Il est réduit à haute température par l'hydrogène, par le carbone et par le sodium.

Sulfure. In_2S_3 s'obtient en écailles jaunes, brillantes, par la calcination d'un mélange d'oxyde d'indium, de soufre et de carbonate de soude; on lave ensuite la masse à l'eau bouillante.

On l'obtient aussi par voie humide en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans l'acétate d'indium. Ce sulfure est soluble dans les acides étendus.

Chlorure In^2Cl^3 . C'est un corps solide blanc. On l'obtient en chauffant dans un courant de chlore l'indium métallique, ou un mélange d'oxyde d'indium et de charbon. Il est soluble dans l'eau avec dégagement de chaleur. Sa dissolution se décompose par évaporation. Il forme des chlorures doubles avec des chlorures alcalins.

Sels d'indium. Les sels d'indium s'obtiennent par l'action de l'acide sur le métal ou sur son oxyde. Ils sont incolores, en général solubles dans l'eau, et cristallisent difficilement. Leurs dissolutions ont une saveur métallique. Le sulfate a pour formule $\text{In}_2\text{O}_3, 5\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Il forme avec le sulfate de potasse un sel double qui n'est pas isomorphe de l'alun.

Un sel d'indium introduit dans une flamme peu éclairante donne un spectre présentant deux raies caractéristiques: l'une intense, d'un bleu foncé, l'autre plus faible dans le violet.

CHAPITRE X

ANTIMOINE. — ÉTAIN. — PLOMB. — CUIVRE.

ANTIMOINE (Sb = 120).

976. État naturel. — Extraction. — L'antimoine a été décrit par Basile Valentin au quinzième siècle. Il existe dans la nature à l'état natif ou allié à d'autres métaux. On le trouve en Algérie à l'état d'oxyde SbO^3 , cristallisé, que l'on exploite. Son principal minerai est la *stibine* (SbS^3), qui existe en filons. Ce sulfure est, par simple fusion, séparé du quartz et des autres roches avec lesquelles il est mélangé; on obtient ainsi une masse grise (*antimoine cru*) formée d'aiguilles cristallines. Pour extraire l'antimoine, on grille ce minerai, de manière à lui faire perdre une partie du soufre, puis on le mélange avec du carbonate de soude et du charbon, et on le calcine fortement dans un creuset. Il se forme du sulfure double d'antimoine et de soude, et de l'antimoine métallique. On purifie le métal en le fondant avec du carbonate de soude.

977. Propriétés. — L'antimoine est un métal blanc d'argent, très-cassant. Sa densité est 6,715. Il fond à 450°; il ne se vaporise sensiblement qu'au rouge blanc. Il cristallise par refroidissement lent en rhomboédres.

Allié à d'autres métaux, il leur donne de la dureté.

Il est inoxydable à l'air, à la température ordinaire, mais au rouge il donne de l'oxyde volatil (SbO^3). Chauffé au rouge vif, et versé d'une assez grande hauteur sur une tablette, il rejaillit en une multitude de petites gouttelettes qui, en s'oxydant avec chaleur et lumière, forment des gerbes d'étincelles très-brillantes, qui se résolvent en une épaisse fumée très-dangereuse à respirer.

L'antimoine se dissout très-lentement dans les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés et chauds. L'acide azotique l'oxyde, et le transforme en acide antimonique (SbO^5). L'eau régale, contenant un excès d'acide chlorhydrique, le dissout en donnant du chlorure d'antimoine. Il brûle dans le chlore.

Les propriétés de l'antimoine le placent à côté de l'arsenic, dans une classification naturelle. Ses composés et ceux de l'arsenic sont isomorphes.

USAGES. — L'antimoine entre dans la composition des caractères d'imprimerie, du métal d'Alger, du métal de la reine, etc. (524).

978. Oxyde d'antimoine (SbO^3). — Il existe dans la nature à Constantine, à Bornéo, etc., en octaèdres réguliers (*Senarmontite*) et en prismes droits à base rhombe (*Valentinite*): il est donc isomorphe avec l'acide arsénieux (246).

On l'obtient en aiguilles brillantes (*fleurs argentines d'antimoine*) en condensant la fumée produite par l'oxydation de l'antimoine dans un moufle.

On le prépare anhydre en versant peu à peu du chlorure d'antimoine dans une dissolution bouillante de carbonate de soude. L'oxyde se précipite en poudre blanche cristalline.

L'oxyde hydraté (SbO^3,HO) se prépare en versant du chlorure d'antimoine dans une dissolution froide de carbonate de soude.

L'oxyde d'antimoine fond au rouge et se volatilise au rouge vif.

Chauffé au contact de l'air, il absorbe de l'oxygène en passant partiellement à l'état d'acide SbO^5 qui, uni à l'oxyde, forme le composé SbO^3, SbO^5 .

L'oxyde d'antimoine se dissout dans le bitartrate de potasse et forme l'émétique.

Il joue le rôle de base vis-à-vis des acides énergiques comme l'acide sulfurique ; il joue le rôle d'acide vis-à-vis de la potasse et forme l'antimonite de potasse.

979. Acide antimonique (SbO^3). — Lorsqu'on chauffe de l'antimoine en poudre avec de l'acide azotique concentré, ou avec de l'eau régale contenant un excès d'acide azotique, il se produit une poudre blanche qui est l'acide antimonique hydraté ($\text{SbO}^3, \text{H}_2\text{O}$) (M. Fremy). Cet acide est monobasique ; il forme avec les alcalis des antimoniates. On obtient l'antimoniate de potasse en chauffant un mélange d'azotate de potasse et d'antimoine.

ACIDE BIBASIQUE. — On obtient un acide bibasique ($\text{SbO}^3, 2\text{H}_2\text{O}$) quand on traite le pentachlorure d'antimoine par l'eau. Cet acide a été appelé par M. Fremy acide *méta-antimonique*. Il forme deux espèces de sels : les *méta-antimoniates* neutres $2\text{KO}, \text{SbO}^3$ et les *méta-antimoniates acides* ou *biméta-antimoniates* $\text{KO}, \text{H}_2\text{O}, \text{SbO}^3$.

L'antimoniate de potasse chauffé avec un excès de potasse donne le *méta-antimoniate de potasse neutre*. Ce dernier, traité par un excès d'eau, donne le *biméta-antimoniate*.

L'antimoniate de potasse est utilisé en médecine. Le *biméta-antimoniate* ($\text{KO}, \text{H}_2\text{O}, \text{SbO}^3 + 5\text{H}_2\text{O}$), récemment préparé, est employé pour précipiter la soude (731) et reconnaître les sels de cette base.

On rapproche d'ordinaire les hydrates de l'acide antimonique de ceux de l'acide phosphorique. L'acide antimonique devient alors l'acide *méta-antimonique* analogue à l'acide *méta-phosphorique*. L'acide *méta-antimonique* de M. Fremy devient l'acide *pyro-antimonique* analogue à l'acide *pyro-phosphorique*.

Ces acides chauffés perdent leur eau, puis abandonnent de l'oxygène et donnent le composé ($\text{SbO}^3, \text{SbO}^3$).

980. Sulfure d'antimoine (SbS^3). — Le sulfure d'antimoine (*stibine*) se trouve en filons dans les terrains anciens. C'est un corps solide, gris de plomb ; il cristallise en prismes droits à base rhombe. Sa densité est 4,62. Il est volatil au rouge blanc.

On obtient du sulfure d'antimoine amorphe en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de chlorure d'antimoine. Ce corps est rouge orangé ; il est insoluble dans l'ammoniaque ; il est soluble dans les sulfures alcalins vis-à-vis desquels il joue le rôle de sulfure acide. Le *foie d'antimoine* est un sulfure double d'antimoine et de potasse.

Le sulfure d'antimoine est réduit sous l'influence de la chaleur par le gaz hydrogène, avec formation d'acide sulfhydrique. Le charbon le réduit de même en formant du sulfure de carbone. Les métaux, tels que le fer, le zinc et le cuivre, le réduisent en formant un sulfure, et mettant l'antimoine en liberté. On utilise quelquefois cette action du fer pour préparer l'antimoine (*régule d'antimoine martial*).

Nous avons vu (299, 2^e) que l'acide chlorhydrique décompose le sulfure d'antimoine à une température peu élevée et donne de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure d'antimoine forme des sulfures doubles avec les sulfures alcalins et avec les sulfures d'argent, de cuivre, de plomb, de fer, etc.

981. Oxy-sulfures. — Le sulfure d'antimoine chauffé au contact de l'air s'oxyde peu à peu en dégageant de l'acide sulfureux. L'oxyde formé, et mélangé de sulfure non attaqué, fond facilement en une masse vitreuse d'oxy-sulfure d'antimoine que l'on appelle le *verre d'antimoine*. Le *vermillon d'antimoine* et le *safran d'antimoine* sont des oxy-sulfures d'antimoine de composition variable.

982. Kermès. — Le kermès employé en médecine est un mélange de sulfure et d'oxyde d'antimoine, en partie libres, en partie combinés, le premier avec du sulfure de sodium, le second avec de la soude. Pour le préparer, on chauffe pendant 2 heures, dans une chaudière en fonte, 1 partie de sulfure d'antimoine pulvérisé, mêlé avec 22^v,5 de carbonate de soude cristallisé et 250 parties d'eau. L'acide carbonique se dégage, le sulfure d'antimoine et la soude réagissant l'un sur l'autre donnent de l'oxyde d'antimoine et du sulfure de sodium qui s'unissent, le premier avec une portion de la soude, le second avec le sulfure d'antimoine non attaqué. On a donc un sulfure double d'antimoine et de soude et un antimonite de soude, tous deux solubles dans l'eau bouillante, mais se décomposant par refroidissement de la liqueur; de sorte que, lorsqu'on laisse refroidir le liquide filtré, il se dépose du sulfure d'antimoine, avec un peu de sulfure double d'antimoine et de soude, et de l'oxyde d'antimoine, avec de l'antimonite de soude. C'est ce qui constitue le kermès, poudre brune insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'acide chlorhydrique.

983. Soufre doré d'antimoine. — On l'obtient en traitant par l'acide chlorhydrique la liqueur froide d'où s'est déposé le kermès. Cette liqueur contenait encore du sulfure d'antimoine avec un excès de polysulfure de sodium; l'acide chlorhydrique en précipite du sulfure d'antimoine (SbS^5), mêlé de pentasulfure d'antimoine (SbS^5) produit par la combinaison du sulfure ordinaire avec le soufre provenant de la décomposition du polysulfure de sodium.

984. Pentasulfure d'antimoine (SbS^5). — On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de perchlorure d'antimoine. C'est une poudre rouge orangé qui joue le rôle d'acide vis-à-vis des sulfures alcalins. Chauffé, il abandonne du soufre et se change en trisulfure.

985. Chlorure d'antimoine, beurre d'antimoine ($SbCl^5$). — On le prépare en traitant le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique; il se dégage de l'acide sulfhydrique, et il reste un chlorure acide que l'on évapore et que l'on distille. On l'obtient encore en distillant de l'antimoine avec du bichlorure de mercure.

C'est un corps solide, transparent, incolore, à structure cristalline. Il fond à 73°,2. Sa densité à l'état liquide est 2,666. Il bout vers 250°.

Il absorbe rapidement l'humidité de l'air et tombe en déliquescence.

En présence de l'eau, il est pareillement décomposé et donne de l'acide chlorhydrique et un précipité blanc (*poudre d'algarotti*), qui est un oxychlorure d'antimoine. La décomposition s'arrête quand il y a 159^{gr} d'acide chlorhydrique libre par litre de liquide (M. Ditte). Ce précipité cristallise lentement au sein de la liqueur; sa composition est alors SbO^2Cl . Cet oxychlorure est décomposé par l'eau bouillante en acide chlorhydrique et oxyde d'antimoine. Le chlorure d'antimoine est employé en médecine comme caustique et l'oxychlorure comme vomitif. Il forme des chlorures doubles avec les chlorures alcalins.

986. Perchlorure ou pentachlorure d'antimoine ($SbCl^5$). — On le prépare en faisant passer un courant rapide de chlore sec sur de l'antimoine contenu dans une cornue tubulée (*fig. 350*). Le perchlorure va se condenser en un liquide jaune dans le récipient. Ce composé se forme avec incandescence quand on projette de l'antimoine en poudre dans un flacon plein de chlore.

Le perchlorure d'antimoine, solidifié dans un mélange réfrigérant, fond à -6°; il se volatilise en se décomposant partiellement en chlorure. Il attire l'humidité de l'air et se transforme en une masse cristalline de perchlorure hydraté.

987. Bromure d'antimoine (SbBr^3). — Ce corps se produit par la combinaison de l'antimoine et du brome dissous dans le sulfure de carbone. Il fond à 94° et bout à 270° . Au contact de l'eau il donne un oxybromure.

L'iode d'antimoine se produit par la combinaison de l'antimoine avec l'iode dissous dans le sulfure de carbone; il jouit de propriétés analogues.

988. Antimoniure d'hydrogène (SbH^3). — Ce corps se prépare, comme l'arséniure d'hydrogène, par l'action de l'acide chlorhydrique sur un alliage d'antimoine et de zinc. Il prend encore naissance quand on verse du chlorure d'antimoine ou de l'émétique dans un flacon où se prépare de l'hydrogène.

C'est un gaz incolore, décomposable par la chaleur en antimoine et hydrogène. L'anneau qu'il produit dans le tube de l'appareil de Marsh (**255**) se distingue de l'anneau d'arsenic par sa moindre volatilité.

989. Caractères des sels d'antimoine. — Les sels solubles d'antimoine, sauf les tartrates, se décomposent au contact de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci contienne une proportion déterminée d'acide libre; ils donnent avec l'acide sulfhydrique un précipité rouge orangé, soluble dans les sulfures alcalins. Les alcalis y déterminent un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif. Une lame de fer ou de zinc précipite l'antimoine en poudre noire.

BISMUTH ($\text{Bi} = 212$)

A côté de l'antimoine se place le bismuth, qui lui est analogue par ses propriétés physiques et chimiques; il a été décrit par Agricola dès le milieu du seizième siècle.

990. État naturel, extraction. — Le bismuth se trouve en Bohême, en Saxe, en Transylvanie, à l'état natif mêlé avec du quartz. Pour le séparer de sa gangue, il suffit de le chauffer dans un tube de fonte incliné : le métal fond et coule à la partie inférieure. Le bismuth ainsi obtenu n'est pas pur, il contient d'ordinaire un peu d'arsenic et de soufre; on le purifie en le fondant avec du nitre. Pour avoir du bismuth chimiquement pur, on calcine l'azotate de bismuth avec un mélange de carbonate de soude et de charbon.

991. Propriétés. — Le bismuth est un métal d'un blanc jaunâtre, à cassure lamellaire. Sa densité est 9,83. Il fond à 264° (Rudberg) et se solidifie par refroidissement en beaux cristaux rhomboédriques, que l'on peut mettre à nu en décantant la masse, comme pour le soufre, avant que la solidification soit complète. Les cristaux ainsi obtenus sont couverts d'une pellicule irisée d'oxyde.

Le bismuth augmente de volume en se solidifiant. Fondu dans un tube de verre, il en détermine la rupture au moment de sa solidification, exactement comme fait l'eau, au moment de son passage à l'état de glace.

Le bismuth se volatilise au rouge blanc. Il est inaltérable à l'air à froid, mais il brûle à une température élevée en donnant de l'oxyde.

Il n'attaque que très-lentement les acides sulfurique et chlorhydrique. L'acide azotique le dissout rapidement.

Allié à d'autres métaux, il en augmente la fusibilité. L'alliage $\text{Bi}^2\text{Sn}^2\text{Pb}$ fond à 94° , il se dilate de 0° à 35° , puis se contracte jusqu'à 55° , où il occupe un volume plus petit qu'à 0° ; au-dessus de 50° , il se dilate jusqu'à la fusion.

	Bi	Pb	Sn	Cd	fusion
L'alliage de Newton	8	5	3	»	$94^\circ,5$
— de Darcet	2	1	1	»	95°
— de Wood	7	2	2	2	63°

992. Oxyde de bismuth (BiO^3). — On le prépare anhydre en décompo-

sant par la chaleur l'azotate de bismuth. Il est alors pulvérulent, jaune pâle; sa densité est 8,2. Il fond au rouge en une masse vitreuse jaune, comme la litharge; il attaque les creusets plus énergiquement que ce dernier corps.

On obtient l'oxyde hydraté en ajoutant un excès de potasse à une dissolution d'azotate de bismuth. On a ainsi une poudre blanche qui, soumise à la température de l'ébullition avec la potasse, donne un oxyde anhydre cristallisé.

993. Acide bismuthique (BiO^3). — On l'obtient hydraté BiO^3, HO en faisant passer un courant de chlore sur de l'oxyde de bismuth tenu en suspension dans une dissolution de potasse caustique. On le débarrasse de l'excès d'oxyde de bismuth non transformé en le laissant digérer quelque temps avec l'acide azotique étendu. C'est un corps pulvérulent, rouge clair, qui, à 130° , devient anhydre et brun; il est décomposable à une température plus élevée en oxygène et en un composé d'acide bismuthique et d'oxyde de bismuth $\text{BiO}^3, \text{BiO}^3$.

994. Sulfure de bismuth (BiS^3). — Le sulfure de bismuth (*bismuthine*), isomorphe du sulfure d'antimoine, se rencontre, comme ce dernier, dans la nature. Il a l'éclat métallique, et cristallise en prismes droits à base rhombe.

995. Chlorure de bismuth (BiCl^3). — On le prépare en faisant passer un courant de chlore sec sur du bismuth contenu dans une cornue tubulée, légèrement chauffée. Le chlorure distille et va se solidifier dans le récipient. C'est un corps solide et transparent, à structure cristalline; il absorbe l'humidité de l'air et tombe en déliquescence. — Il est ramené à l'état de BiCl^2 par le bismuth, le phosphore, etc.

Il joue le rôle d'acide vis-à-vis des chlorures alcalins. Il absorbe le gaz ammoniac et forme avec lui des composés définis: $\text{BiCl}^3, 2\text{AzH}^3$ — $\text{BiCl}^3, 3\text{AzH}^3$.

On obtient un chlorhydrate de chlorure de bismuth cristallisé ($\text{BiCl}^3, 2\text{HCl}$) en dissolvant le bismuth dans l'eau régale et évaporant lentement.

Le chlorure de bismuth se dissout dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. L'eau pure le décompose en acide chlorhydrique et en oxychlorure. *blanc de perle*, la formule est $\text{BiCl}^3, 2\text{BiO}^3 + 3\text{HO}$ ou mieux $\text{BiO}^2\text{Cl} + \text{HO}$.

En ajoutant à la dissolution de chlorure de bismuth dans l'acide chlorhydrique, de l'hyposulfite de soude en excès et du chlorure de potassium, on obtient un hyposulfite double de bismuth et de potasse $\text{BiO}^3, 3\text{S}^2\text{O}^3 + 3(\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^3) + 2\text{HO}$ soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool (M. Ad. Carnot).

996. Azotate de bismuth. — On le prépare en dissolvant le bismuth dans l'acide azotique concentré. On obtient ainsi de gros prismes obliques à base parallélogramme, incolores, déliquescents, dont la formule est $\text{BiO}^3, 3\text{AzO}^3 + 3\text{HO}$.

Ce sel se décompose au contact de l'eau en acide et azotate basique, jusqu'à ce que le liquide contienne par litre 83 gr. d'acide azotique libre (M. Ditte).

997. Azotate basique (sous-nitrate) de bismuth. — On le prépare en versant dans un grand excès d'eau le nitrate obtenu en dissolvant le bismuth dans l'acide azotique. Sa formule est $\text{BiO}^3, \text{AzO}^3 + \text{HO}$. Ce sel contient souvent des traces de plomb (M. Ad. Carnot). C'est une poudre blanche, cristalline, insipide, employée en médecine contre la diarrhée. Lavée longtemps avec de l'eau bouillante, elle perd de l'acide azotique et laisse comme résidu un autre sous-nitrate $2\text{BiO}^3, \text{AzO}^3$ (M. Ditte). Le *blanc de fard* est un mélange des deux azotates basiques; il résulte d'un lavage peu prolongé du premier azotate basique.

998. Caractères des sels de bismuth. — Les sels de bismuth sont incolores. Ils sont décomposés par l'eau jusqu'à ce que celle-ci contienne une proportion déterminée d'acide libre.

L'acide sulfhydrique y produit un précipité noir, insoluble dans les sulfures alcalins. Les alcalis y déterminent un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif. Le fer et le zinc le précipitent de ses dissolutions à l'état métallique.

Les phosphates solubles forment dans les sels de bismuth un précipité insoluble dans l'acide azotique très-étendu. Cette réaction est utilisée (M. Chancel) pour doser l'acide phosphorique. Le bismuth peut se doser à l'état métallique, à l'état de chromate ou d'oxychlorure.

ÉTAIN (Sn = 59)

999. État naturel. — Métallurgie. — Le seul minerai d'étain que l'on exploite est le bioxyde (*cassitérite*). Il existe très-abondamment en Angleterre, en Saxe et aux Indes, à la presqu'île de Malacca et dans l'île de Banca; on le trouve dans des filons qui traversent les roches granitiques ou dans les sables qui proviennent de la désagrégation de ces roches. On en rencontre en France de petites quantités sur la côte de Piriac, près de Nantes, et à Vaulry, près de Limoges. Il est d'ordinaire mêlé avec d'autres minéraux : sulfures et arséniures de fer, de cuivre, de plomb, etc.

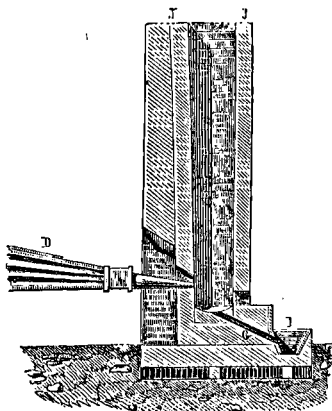


Fig 348. — Four à manche.

On commence par trier, bocarder et laver le minerai pour enlever toutes les matières terreuses. On le grille ensuite, pour oxyder et désagréger les sulfures et les arséniures. La matière ainsi grillée est de nouveau bocardée et lavée : les oxydes formés

sont en poudre très-légère; ils sont entraînés par l'eau, tandis que le bioxyde d'étain plus dense reste; le minerai se trouve ainsi enrichi. Le bioxyde d'étain, mêlé avec du charbon de bois, est chauffé dans un four à manche (fig. 348), où une machine soufflante injecte de l'air par la tuyère D. L'oxyde d'étain est réduit par l'oxyde de carbone, et le métal se rassemble à l'état liquide dans un creuset F. Quand le creuset est plein, on fait passer le métal en fusion dans un second bassin I, où l'on agite avec des branches de bois vert. La vapeur d'eau et les gaz qui proviennent de la carbonisation du bois amènent à la surface toutes les matières étrangères; on enlève les crasses et on coule le métal dans des moules.

L'étain ainsi obtenu est impur : il contient toujours un peu de cuivre, de fer, d'arsenic, de plomb et d'antimoine.

Pour l'affiner, on le réchauffe lentement sur la sole d'un fourneau à éverbère. L'étain pur fond le premier et coule hors du fourneau, tandis que les alliages moins fusibles restent sur la sole. Si cette première *liquation* ne suffit pas, on en recommence une seconde. On obtient, de cette

façon, le métal presque pur. Quand on veut l'avoir chimiquement pur, il faut réduire le bioxyde d'étain bien pur, par du charbon, dans un creuset brasqué.

1000. Propriétés physiques. — L'étain est un métal blanc, dont l'éclat rappelle celui de l'argent : frotté entre les doigts, il leur communique une odeur désagréable. C'est le plus fusible de tous les métaux usuels ; il fond à 228°. On peut le fondre sur une feuille de papier placée sur une plaque de tôle légèrement chauffée par sa face inférieure.

L'étain fondu, versé dans une boîte sphérique en bois et agité vivement, se divise en très-petits grains. Il n'est pas volatil ; sa densité est de 7,3.

Le métal cristallise par refroidissement : aussi la texture de l'étain solide est cristalline. — L'étain est flexible ; quand on le plie, il fait entendre un *cri* particulier, qui paraît provenir de ruptures de cristaux dans l'intérieur du métal. — L'étain est très-malléable ; on peut le réduire en feuilles minces ; dans cette opération, il ne s'*écrouit* pas, c'est-à-dire qu'il reste mou et flexible ; cette propriété lui est commune avec le plomb. Tous les autres métaux s'*écrouissent* par le martelage ou le laminage. — La ténacité de l'étain est faible, un peu supérieure à celle du plomb.

1001. Propriétés chimiques. — L'étain ne s'altère pas sensiblement à l'air froid, mais, quand on le chauffe à 200° environ, on le voit s'oxyder à la surface, en donnant un mélange de protoxyde et de bioxyde d'étain. Une température très-élevée le transforme en bioxyde avec incandescence. L'étain se combine directement avec presque tous les métalloïdes¹. Il ne décompose l'eau pure qu'au rouge, en donnant de l'hydrogène et du bioxyde d'étain. Il décompose l'eau à 100° en présence des alcalis avec lesquels le bioxyde d'étain peut se combiner. Il ne décompose pas l'eau en présence des acides étendus parce que l'oxyde ne jouit que très-faiblement de propriétés basiques.

L'étain n'attaque que très-lentement l'acide sulfurique concentré.

L'étain décompose lentement à froid et rapidement à chaud l'acide chlorhydrique concentré, parce que le chlore dégage en se combinant avec l'étain plus de chaleur qu'en se combinant à l'hydrogène.

L'étain chauffé avec de l'eau, du chlorure de sodium et du vinaigre, se dissout sensiblement en formant du protochlorure d'étain SnCl qui se reconnaît à ce qu'il réduit les sels d'or.

L'acide azotique monohydraté n'est pas attaqué par l'étain ; ce métal réagit avec une extrême violence sur l'acide azotique du commerce : il se forme du bioxyde d'étain, et il se dégage du bioxyde d'azote qui, au contact de l'air, se transforme en vapeurs rutilantes ; il se forme en même temps de l'azotate d'ammoniaque $2(\text{AzO}^5, \text{H}^2\text{O}^2) = 80 + \text{AzH}^4\text{O}, \text{AzO}^5$ ou de l'azotate d'oxyammoniaque (**206 bis**).

¹ Chaleur dégagée dans la formation des composés de l'étain (M. Th. M. Berth.) :

Sn + O = SnO hydraté	34,900°	Sn + O ² = SnO ² hydraté	67,900°
Sn + Cl = SnCl anhydre	40,200°	Sn + Cl ² = SnCl ² liquide	64,600°
Sn + Br = SnBr anhydre	55,200°	Sn + Br ² = SnBr ² anhydre	58,700°

L'acide azotique étendu (marquant 15° Baumé) oxyde l'étain, en donnant seulement quelques bulles d'un gaz qui est du protoxyde d'azote (H. Deville) : dans cette réaction, l'eau et l'acide sont décomposés ; il se forme de l'azotate d'ammoniaque ou d'oxyammoniaque et de l'azotate de protoxyde d'étain soluble, pendant qu'une partie de l'étain passe à l'état de bioxyde hydraté et soluble.

1002. Usages. — L'étain entre, ainsi que nous l'avons déjà indiqué (524), dans la fabrication des bronzes et des alliages employés pour faire les mesures. Son inaltérabilité à l'air et l'innocuité de ses sels, quand ils sont en très-petite quantité, le fait employer pour la confection des plats et des couverts. On profite de sa malléabilité pour obtenir les feuilles minces qui servent à envelopper le chocolat et le thé. Enfin, il sert à l'étamage des vases de cuivre et de fer employés pour la cuisine. Les cuillers et les ustensiles de fer battu sont d'abord nettoyés avec du sable et essuyés ; ils sont ensuite trempés dans un bain d'étain, et frottés avec des étoupes imbibées de sel ammoniac.

Les aliments cuits dans des vases étamés ont un léger goût de poison, parce qu'ils dissolvent un peu d'étain ; de même que les aliments préparés dans le fer y contractent un léger goût d'encre.

1003. Fer-blanc. — Le *fer-blanc* est de la tôle recouverte sur ses faces d'une mince couche d'étain. Pour le préparer, on décape la tôle en la plongeant dans l'acide sulfurique étendu, qui dissout la pellicule d'oxyde ; on la frotte ensuite avec du sable, on la plonge dans du suif fondu, puis dans un bain d'étain couvert de suif. Quand on la retire, elle est étamée : il s'est formé à la surface du fer un véritable alliage de fer et d'étain recouvert d'étain pur. Le fer-blanc se conserve aussi bien que l'étain, tant que le fer n'a le contact de l'air par aucun de ses points ; mais, si en le coupant on met le fer à nu, l'oxydation marche plus rapidement que s'il n'y avait pas d'étain.

1004. Moiré métallique. — En lavant avec une dissolution d'acide chlorhydrique et d'acide azotique la surface du fer-blanc, on enlève la couche superficielle, et on rend visible la surface cristallisée de l'alliage d'étain et de fer. On a ainsi ce qu'on appelle le *moiré métallique*.

OXYDES D'ÉTAIN

1005. Protoxyde d'étain. — Il existe à l'état anhydre et à l'état hydraté. On l'obtient à ce dernier état en versant une dissolution de potasse dans une dissolution de protochlorure d'étain. C'est un corps blanc.

OXYDE NOIR. — L'hydrate blanc mis à bouillir avec une solution étendue de potasse perd son eau et donne du protoxyde d'étain *noir* cristallisé.

OXYDE BRUN. — L'oxyde *noir*, chauffé à 250°, décrépite, augmente de volume et se change en poudre, *brun olive*, de même composition.

Le même oxyde, *brun olive*, s'obtient en faisant bouillir l'hydrate blanc de protoxyde d'étain avec un excès d'ammoniaque.

OXYDE ROUGE. — On obtient un protoxyde d'étain rouge en précipitant le protochlorure d'étain par un excès d'ammoniaque, faisant bouillir quelques instants et évaporant ensuite à une douce chaleur.

Le protoxyde d'étain existe donc sous trois modifications (M. Fremy).

Le protoxyde d'étain, chauffé au contact de l'air, brûle avec incandescence et se change en bioxyde d'étain blanc.

1006. Bioxyde d'étain (SnO_2). — Le bioxyde d'étain se rencontre dans la nature, cristallisé en prismes droits à base carrée. On l'appelle *cassitérite*. Souvent on le trouve en fragments roulés, à couches fibreuses de teintes variées, imitant l'aspect des différentes zones de certains bois; on lui donne alors le nom d'*étain de bois*.

Le bioxyde d'étain, préparé artificiellement, présente des propriétés chimiques différentes suivant son mode de préparation : de là deux variétés de bioxyde d'étain : l'acide *stannique* et l'acide *métastannique*.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE STANNIQUE. — On traite une dissolution de bichlorure d'étain par le carbonate de soude ou le carbonate de chaux; il se produit un précipité qu'on lave sur un filtre et qu'on sèche. Sa composition est $\text{SnO}_2 + \text{HO}$.

Cet acide est soluble dans l'acide chlorhydrique, ainsi que dans l'acide sulfurique; il forme avec la potasse un stannate $\text{KO}, \text{SnO}_2 + 3\text{HO}$.

Chauffé à haute température, il devient insoluble dans les acides.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE MÉTASTANNIQUE. — On traite l'étain en grenailles par de l'acide azotique concentré; il se dégage du bioxyde d'azote, et la liqueur contient de l'azotate d'ammoniaque; l'étain est passé à l'état de bioxyde hydraté. Cet hydrate, étudié par M. Fremy, diffère de l'acide stannique. Sa formule est $\text{Sn}^{\text{5O}^{10}} + 10\text{HO}$. Desséché à 100° , il perd la moitié de son eau et devient $\text{Sn}^{\text{5O}^{10}} + 5\text{HO}$. Traité par la potasse, il donne le métastannate $\text{KO}, \text{Sn}^{\text{5O}^{10}} + 4\text{HO}$.

Les métastannates, chauffés avec un excès d'alcali, se changent en stannates ordinaires. Les stannates ordinaires, chauffés seuls, se transforment en métastannates, avec séparation d'alcali qui devient libre.

1007. Usages. — Le bioxyde d'étain entre dans la composition des émaux. On emploie en teinture, comme mordant, un stannate de soude préparé en chauffant de l'étain avec de la soude et de l'azotate de soude.

Pinck colour. La couleur rouge connue sous ce nom, et qui sert à faire les ornements des faïences fines, est, suivant M. Malagutti, un stannate double de chrome et de chaux, obtenu en chauffant 100 parties de bioxyde d'étain avec 34 parties de craie et 4 parties de chromate de potasse.

SULFURES D'ÉTAIN

1008. Protosulfure d'étain. — On le prépare en traitant une dissolution d'un sel de protoxyde d'étain par l'acide sulfhydrique. C'est un corps brun noir, insoluble dans l'eau, décomposable par l'acide sulfuri-

que concentré. La combinaison du soufre avec l'étain donne le protosulfure avec incandescence.

1009. Bisulfure d'étain. — On l'obtient : 1° en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans un sel de bioxyde d'étain; 2° en faisant un amalgame de 12 parties d'étain avec 6 de mercure et le broyant avec 7 parties de soufre en fleur et 7 parties de sel ammoniac. On chauffe le mélange dans un matras de verre (fig. 349), d'abord doucement, puis progressivement, jusqu'au rouge sombre, que l'on maintient pendant plusieurs heures. On trouve, après refroidissement, une matière jaune en écailles d'aspect métallique. On l'appelle aussi *or mus-*

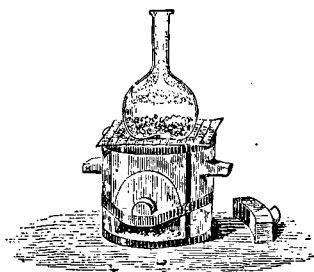


Fig. 349. — Préparation du bisulfure d'étain.

sif; on l'emploie pour bronzer les statuettes et les ornements de plâtre; on en frotte les coussins des machines électriques.

CHLORURES D'ÉTAIN

1010. Protochlorure d'étain (SnCl). — On prépare le protochlorure d'étain en chauffant de l'étain en grenaille avec de l'acide chlorhydrique concentré. L'opération s'exécute dans des vases de grès chauffés au bain de sable; l'étain doit toujours être en excès. Il se dégage de l'hydrogène.

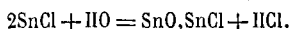
Quand l'acide est saturé, on décante la liqueur et on la concentre.

Si on arrête la concentration assez tôt, il se forme par refroidissement des octaèdres obliques à base rhombe (M. de Marignac), dont la composition est $\text{SnCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ordinairement on pousse la concentration jusqu'à ce que la liqueur se prenne en masse cristalline par refroidissement.

1011. Propriétés. — Usages. — Le protochlorure d'étain est blanc, il a une saveur astringente; il rougit la teinture de tournesol.

Lorsqu'on le chauffe, il perd son eau, en se décomposant partiellement, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Au rouge, il distille.

Le protochlorure d'étain se dissout, sans altération, dans une petite quantité d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. L'eau pure le décompose partiellement en donnant un oxychlorure insoluble et de l'acide chlorhydrique, qui facilite la dissolution de la partie non décomposée :



La propriété la plus importante du protochlorure d'étain est son action sur l'oxygène. Le sel cristallisé, abandonné au contact de l'air, jaunit en absorbant de l'oxygène et de la vapeur d'eau : il contient alors de l'acide stannique, du bichlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique. Sa dissolution s'altère encore plus rapidement, aussi est-ce un réducteur très-

énergique; elle réduit les sels de mercure et les sels d'argent et en précipite le métal; elle ramène les sels de sesquioxyde de fer à l'état de sels de protoxyde. On peut, à l'aide du protochlorure d'étain dissous dans l'acide chlorhydrique, faire disparaître les taches de rouille faites sur le linge. Sa dissolution décolore le permanganate de potasse.

Cette propriété fait employer le protochlorure d'étain comme rongeur, en teinture, pour enlever les couleurs obtenues par le sesquioxyde de fer ou le sesquioxyde de manganèse; il ramène ces corps à l'état de protoxydes, solubles dans l'acide chlorhydrique étendu.

1012. Bichlorure d'étain. 1° *Anhydre.* — On prépare le bichlorure d'étain, appelé aussi *liqueur fumante de Libavius*, en traitant l'étain par un excès de chlore. L'étain est placé dans une cornue tubulée (fig. 350),

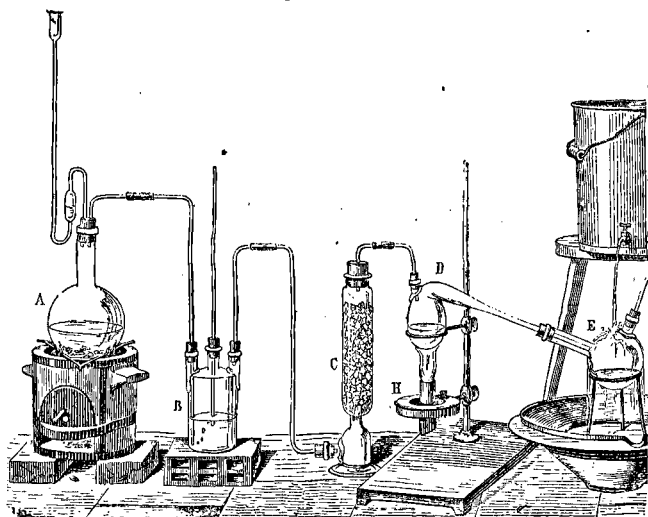


Fig. 350. — Appareil pour la préparation du bichlorure d'étain, du perchlorure d'antimoine et du chlorure de bisinuth.

que l'on chauffe légèrement. Un courant de chlore sec arrive par la tubulure et réagit sur le métal qui brûle avec flamme. Le bichlorure produit va se condenser dans le récipient refroidi. Le liquide ainsi obtenu est ordinairement coloré en jaune par un excès de chlore; on le purifie en l'agitant avec un peu de protochlorure d'étain et en distillant.

2° *Hydraté.* — Le bichlorure d'étain hydraté, appelé dans le commerce oxymuriate d'étain ($\text{SnCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$), s'obtient soit en attaquant l'étain par l'eau régale, soit, plus ordinairement, en faisant passer un courant de chlore gazeux dans le protochlorure d'étain, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus les sels d'or. On la concentre alors jusqu'à ce qu'elle se prenne en masse cristalline par refroidissement.

1013. Propriétés. — Le bichlorure d'étain anhydre est un liquide incolore, sa densité est 2,28. Il bout à 120°; sa densité de vapeur est 9,2.

Au contact de l'air, il répand d'épaisses fumées blanches, parce que le chlorure anhydre est très-avide d'eau et très-volatil à la température ordinaire. Ses vapeurs forment avec l'eau de l'atmosphère un hydrate qui, n'ayant pas de tension sensible, se liquéfie en fines gouttelettes.

Quelques gouttes d'eau, versées dans le chlorure anhydre, y produisent un bruit semblable à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau.

Le bichlorure d'étain, en contact avec une petite quantité d'eau, forme l'hydrate cristallisé ($\text{SnCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$), appelé *oxymuriate d'étain*.

Cet hydrate se dissout, en toute proportion, dans l'eau fortement acidulée par l'acide chlorhydrique; mais l'eau pure, en quantité suffisante, le décompose partiellement en acide chlorhydrique et acide stannique.

Le bichlorure d'étain forme avec beaucoup de chlorures basiques des chlorures doubles, qui cristallisent facilement.

1013 bis. Pourpre de Cassius. — Un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain en proportions égales produit dans les sels d'or un précipité violet, connu sous le nom de *poudre de Cassius* (**1123**), et employé pour dorer la porcelaine. On obtient un très-beau pourpre de Cassius en dissolvant d'abord une feuille d'étain dans de l'acide azotique étendu, puis une feuille d'or dans de l'eau de chlore faible et mêlant les deux dissolutions.

Le bichlorure d'étain est utilisé en teinture pour rehausser l'éclat de certaines couleurs, et pour en fixer d'autres qui exigent un mordant.

1014. Caractères des sels d'étain. — La potasse produit dans les sels de protoxyde ou de bioxyde d'étain un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Les carbonates donnent un précipité blanc d'hydrate.

Le zinc réduit les sels d'étain et détermine un dépôt d'étain métallique.

Pour distinguer les sels de protoxyde des sels de bioxyde on emploie l'acide sulfhydrique. Ce gaz donne dans les sels de protoxyde un précipité brun marron. Il donne dans les dissolutions de bioxyde un précipité jaune clair.

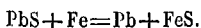
PLOMB ($\text{Pb} = 105,5$)

1015. État naturel. — Métallurgie. — Le plomb existe dans la nature à l'état de sulfure, de carbonate, de phosphate et d'arséniate. On exploite le carbonate chaque fois qu'on le rencontre; mais le principal minéral est le sulfure ou *galène*, que l'on trouve en abondance dans les terrains anciens, en Angleterre, en Allemagne, en Italie, en Espagne, en Algérie et en France, à Poullaouen et Huelgoat (Finistère), à Pontgibaud (Puy-de-Dôme) et à Vialas (Lozère).

Le traitement du carbonate de plomb est excessivement simple: on le calcine avec du charbon dans une espèce de four à manche, et le plomb se rassemble dans le creuset.

Le traitement de la galène est plus pénible. On commence d'abord par trier le minerai, puis on le bocarde et on le lave, de manière à enlever le plus possible de matières terreuses. Le mode de traitement que l'on emploie ensuite varie avec la richesse du minerai ainsi bocardé, et avec la nature de la gangue qui l'accompagne. Quand le minerai est riche et peu siliceux, on emploie la méthode par *réaction* ; lorsque, au contraire, il est très-impur, et que la gangue est très-siliceuse, on emploie la méthode par *réduction*. La méthode par réaction entraînerait, dans ce cas, la perte d'une grande quantité de plomb qui passerait à l'état de silicate.

MÉTHODE PAR RÉDUCTION. — Le minerai est chauffé dans un four à cuve avec de vieilles ferrailles ou avec de la fonte grenillée. Le fer enlève le soufre au plomb ; il en résulte du plomb métallique, et du sulfure de fer, qu'on fait écouler dans un bassin latéral :



Pour réaliser cette réduction, on forme un mélange de minerai, de scories plombeuses (d'une fusion antérieure), de débris de sole (des fourneaux de coupellation) et de fonte grenillée. La fusion s'effectue dans un fourneau à cuve (*fig. 351*) formé de deux cônes et ayant 6 à 7 mètres de haut et 1 mètre environ dans sa plus grande largeur. Au bas de la cuve se trouve le creuset C dont la base formée de deux pierres de grès disposées en gouttières reçoit un mélange d'argile et de charbon fortement tassé, de manière à former une cavité C, D (*fig. 352*), qui s'avance en dehors du fourneau. Un canal de coulée ménagé à la partie inférieure du creuset permet d'écou-

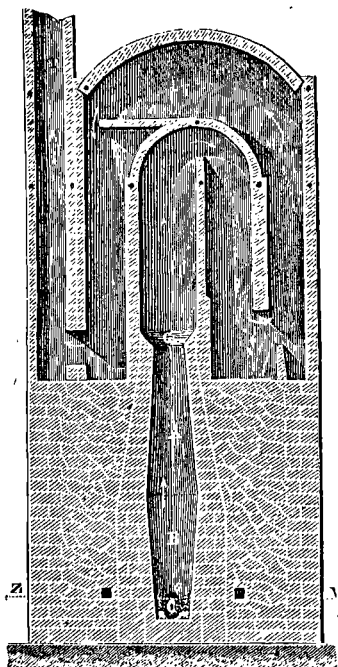


Fig. 351. — Four à cuve pour réduction du minerai de plomb.

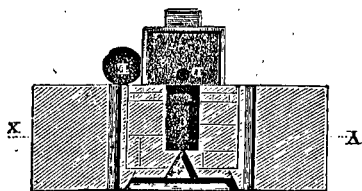


Fig. 352. — Creuset du four à cuve.

ler les produits liquides dans un creuset extérieur E. Ces produits sont formés de plomb surmonté d'un mélange de sulfures de plomb, de

cuire et de fer (*matte plombeuse*), qu'on soumettra à un nouveau traitement analogue.

La charge des matières à fondre et du combustible se fait en couches alternatives par le haut du fourneau G. Les gaz qui se dégagent de la cuve traversent, avant d'arriver à la cheminée T, des chambres de condensation où se déposent les poussières plombifères entraînées.

MÉTHODE PAR GRILLAGE ET RÉACTION. — Cette méthode, qui est employée dans la plupart des grandes usines de France et d'Angleterre, repose sur les réactions que le sulfure de plomb éprouve au contact de l'oxyde et du sulfate de plomb. Le minerai, étendu en couches minces sur la sole E d'un four à réverbère (*fig. 555*), est chauffé au rouge sombre; l'air,

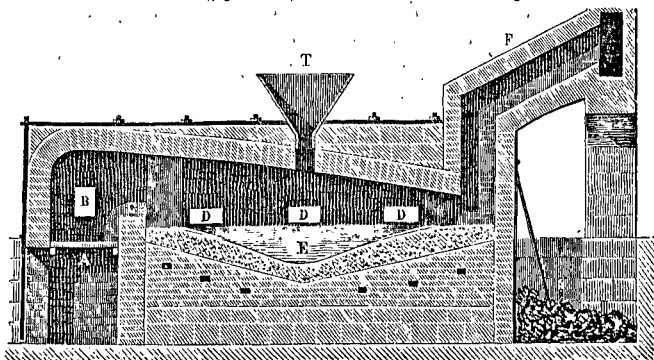
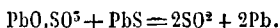


Fig. 555. — Traitement du minerai de plomb par réaction.

arrivant par les ouvertures latérales D, en détermine le grillage et transforme une partie du sulfure en oxyde et en sulfate, avec dégagement d'acide sulfureux. Quand il y a assez de minerai grillé, ce qu'on reconnaît à l'aspect de la masse, on ferme les ouvertures et on donne un fort coup de feu; l'oxyde et le sulfate réagissent sur le sulfure, donnent de l'acide sulfureux et du plomb métallique, ainsi que l'indiquent les formules suivantes :



Comme l'oxyde, le sulfate et le sulfure ne se trouvent pas exactement dans les proportions nécessaires pour ces réactions, il reste avec le plomb un sous-sulfure de plomb Pb^2S , très-fusible, qu'on sépare du métal. C'est ce qu'on appelle une *matte*; on la soumet à de nouveaux grillages.

1016. Traitement du plomb argentifère. — Quand le plomb ainsi extrait ne contient pas d'argent, on le livre immédiatement au commerce; mais c'est un cas très-rare. Comme la galène contient le plus souvent une petite quantité d'argent, le plomb obtenu est argentifère: on l'appelle alors *plomb d'œuvre*, et on le soumet à l'affinage pour en extraire l'argent.

AFFINAGE PAR CRISTALLISATION. — Le procédé imaginé par M. Pattinson est réalisé à l'aide d'un fourneau (*fig. 354*) comprenant sept chaudières ; il repose sur ce fait que le plomb argentifère, fondu dans la chaudière du milieu et soumis à un refroidissement lent, se partage en deux parties le plomb presque pur cristallise et se dépose au fond du bain ; on enlève ces cristaux à l'aide d'une écumoire, et on les porte dans la chaudière

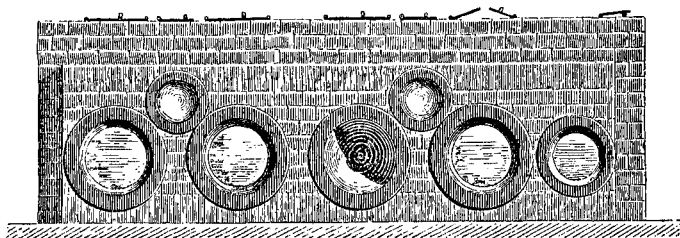


Fig. 354. — Fourneau d'affinage du plomb d'œuvre par cristallisation.

voisine à gauche ; on enlève ainsi les $\frac{7}{8}$ du plomb introduit dans la chaudière ; l'alliage de plomb riche en argent reste liquide, il forme à peu près $\frac{1}{8}$ du vol. total ; on le porte dans la chaudière voisine vers la droite.

Les cristaux de plomb refondus et soumis à un refroidissement lent donnent de nouveau du plomb retenant très-peu d'argent, que l'on met dans la chaudière à gauche ; et une petite quantité d'alliage encore riche en argent que l'on reporte vers la droite. Une troisième fusion détermine la cristallisation du plomb pur avec séparation d'une dernière quantité d'alliage qui est encore reporté vers la droite.

L'alliage d'argent, soumis lui-même à plusieurs fusions et refroidissements successifs, donne dans les chaudières de droite un alliage de plus en plus riche.

En appliquant cet affinage à 1000 quintaux de plomb d'œuvre ne contenant que 15 kilogr. d'argent (moins de $\frac{1}{8000}$), on obtient, après trois cristallisations :

814 quintaux de plomb pauvre ne renfermant que	0 ^h ,960 d'argent	(moins de $\frac{1}{80,000}$)
155,5 quintaux de plomb riche renfermant.	11 ^h ,660 »	(plus de $\frac{6}{8,000}$)
28,5 quintaux à retraiter et ne renfermant que.	0 ^h ,650 »	(moins de $\frac{1}{8,000}$)

Le plomb ainsi enrichi est soumis à la coupellation.

DÉSARGENTATION PAR LE ZINC. — Un autre procédé est fondé sur la propriété que possède le zinc de s'emparer de l'argent qui se trouve dans le plomb d'œuvre pour former un alliage triple d'argent, de plomb et de zinc, qui vient se réunir en écume à la surface du bain de plomb fondu. Le zinc (10 fois environ le poids de l'argent) est placé dans une boîte métallique *c*, percée de trous, et plongée dans le bain *A* (*fig. 355*) de plomb fondu. Quand la température est suffisante pour la fusion du zinc, celui-ci traverse en gouttelettes la masse de plomb constamment remué par l'agi-

tateur à palette; on laisse ensuite reposer : l'alliage se rassemble en écume; on le retire, on en sépare le zinc par distillation et on le soumet ensuite à la coupellation. Ce traitement par le zinc est répété

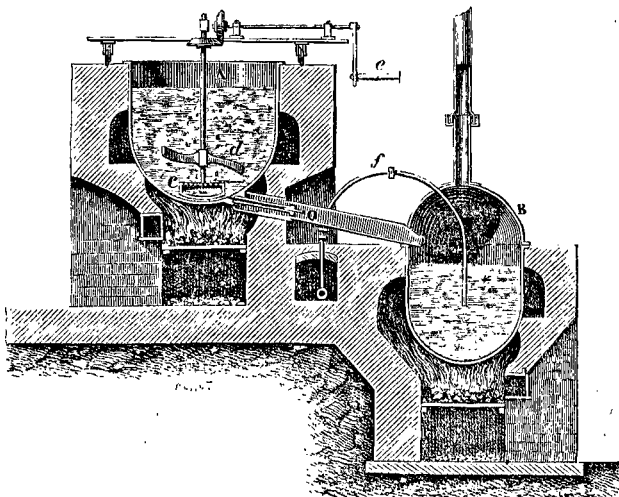


Fig. 555. — Désargement du plomb par le zinc.

trois fois. Quant au bain de plomb appauvri, on le fait écouler dans une autre chaudière B et on le débarrasse des traces de zinc qu'il a pu retenir,

en le faisant traverser par un courant de vapeur d'eau surchauffée qui oxyde le zinc et les autres métaux étrangers.

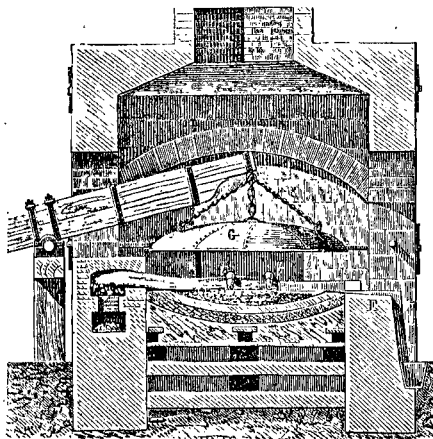


Fig. 556. — Coupellation du plomb argentifère.

COUPELLATION. — Ce procédé est fondé sur la propriété que possède le plomb de s'oxyder à l'air, en donnant un oxyde fusible (litharge), qu'on fait écouler au fur et à mesure, tandis que l'argent, n'éprouvant aucune altération, reste sur la coupelle.

La coupellation se fait dans une espèce de four à réverbère (fig. 556), dont

la sole est creusée en forme de calotte sphérique; un couvercle en tôle

G, qu'on manœuvre de l'extérieur, forme la voûte du four. Quand le plomb est entré en fusion, on fait arriver à la surface du bain un fort courant d'air par les deux tuyères *tt'*. L'oxyde de plomb qui se forme est poussé par le vent des tuyères et s'écoule par une rigole pratiquée sur le bord opposé de la coupelle. — On est averti de la fin de l'opération par un phénomène particulier, connu sous le nom d'*éclair*. Au moment où les dernières portions du plomb s'oxydent, elles ne forment à la surface qu'une couche peu épaisse qui, s'amincissant de plus en plus, finit par se déchirer et met subitement à nu la surface brillante de l'argent maintenu incandescent par la chaleur dégagée pendant l'oxydation du plomb. Aussitôt que l'*éclair* s'est produit, on verse sur la coupelle de l'eau chaude, puis de l'eau froide, et la masse d'argent peut être enlevée de suite. L'argent de coupelle, ainsi obtenu, contient encore $\frac{1}{10}$ de plomb : on le raffine en lui faisant subir une nouvelle opération semblable dans une coupelle poreuse susceptible d'absorber les oxydes liquides ; il ne retient plus guère alors que $\frac{1}{100}$ de métaux étrangers.

Pour avoir du plomb chimiquement pur, il faut réduire par le charbon l'oxyde obtenu par la calcination de l'azotate de plomb pur.

1017. Propriétés physiques. — Le plomb est un métal gris bleuâtre, très-brillant dans sa coupure fraîche ; sa densité est 11,35 ; il fond vers 330°, et donne au rouge des vapeurs sensibles.

Le plomb est très-malléable ; il ne s'*écrouit* ni par le laminage, ni par le martelage. — Il est excessivement mou : on peut le couper au couteau ; on le raye avec l'ongle ; il laisse une trace grise sur le papier. — C'est le moins tenace des métaux usuels (page 351) : aussi ne peut-on que difficilement l'étirer en fils de petit diamètre.

1018. Propriétés chimiques. — Le plomb, très-brillant dans sa coupure fraîche, se ternit rapidement au contact de l'air, par suite de la formation d'une couche de sous-oxyde de plomb Pb_2O . Chauffé un peu au-dessus de sa température de fusion, il se recouvre d'une pellicule irisée, qui, absorbant peu à peu l'oxygène de l'air, se transforme en protoxyde de plomb PbO amorphe, pulvérulent, de couleur jaune (*massicot*). Si la température est plus élevée, l'oxydation se fait plus rapidement et le protoxyde qui prend naissance entre en fusion et cristallise par refroidissement en petites écailles ; on lui donne le nom de *litharge*.

ACTION DE L'EAU. — Au contact de l'eau *pure* et *aérée* (eau pluviale, eau distillée), le plomb absorbe l'oxygène de l'air et donne un oxyde qui, se combinant avec l'eau et l'acide carbonique, forme une croûte blanche d'hydrate et de carbonate de plomb ; c'est une des causes de la détérioration rapide des toitures de plomb. — L'eau pluviale qui tombe sur ces toits dissout un peu d'oxyde de plomb et acquiert des propriétés toxiques.

L'eau de rivière ou de source, c'est-à-dire contenant une petite quantité de chlorure et de sulfate, ne possède pas la propriété d'attaquer le métal : aussi peut-on, pour la conduite des eaux potables, s'

servir de tuyaux de plomb qui seraient dangereux pour les eaux de pluie.

Le plomb attaque le gaz acide chlorhydrique et sa dissolution concentrée, même à froid (Berzelius).

Il n'agit pas sur l'acide sulfurique étendu : de là l'emploi des chambres de plomb pour la préparation de l'acide sulfurique. On peut même commencer la concentration de cet acide dans des cuvettes en plomb, mais il n'est pas possible de l'y terminer, car le plomb, attaquant l'acide concentré, donne de l'acide sulfureux et du sulfate de plomb.

Le plomb se dissout dans l'acide azotique à froid, et donne de l'azotate avec dégagement de vapeurs rutilantes.

ACTION PHYSIOLOGIQUE. — Le plomb est extrêmement vénéneux; tous les ouvriers qui manient ce métal ou ses composés sont exposés à en ressentir les effets : tels sont les plombiers, les étameurs, les potiers de terre, les peintres, les broyeurs de couleurs et les ouvriers qui préparent la céruse et le minium. Les effets du plomb ne se font généralement sentir qu'au bout d'un temps plus ou moins long, par un amaigrissement, par la décoloration de la peau, et enfin par des coliques appelées *coliques saturnines* ou *coliques de plomb*. M. Melsens conseille comme remède l'emploi de l'iodure de potassium qui, rendant peu à peu solubles le plomb et ses combinaisons, les entraîne dans les urines.

1019. Usages. — Le plomb entre dans la composition des caractères d'imprimerie, dans l'alliage des mesures d'étain, dans la soudure des plombiers; il sert à la fabrication du plomb de chasse et des balles de fusil. Réduit en feuilles minces, il est employé pour la couverture des toits, pour les gouttières, pour former les murs des chambres où se produit l'acide sulfurique, et pour garnir l'intérieur des réservoirs où l'on conserve l'eau ordinaire. — En trempant la tôle de fer dans un bain de plomb fondu, on a de la tôle plombée, avec laquelle on obtient des toitures plus légères qu'avec le plomb et plus durables qu'avec le zinc. — Les jardiniers emploient des fils de plomb pour fixer les branches à leurs supports. La mollesse de ce métal, la facilité avec laquelle il prend la forme des surfaces, le rendent propre à beaucoup d'usages.

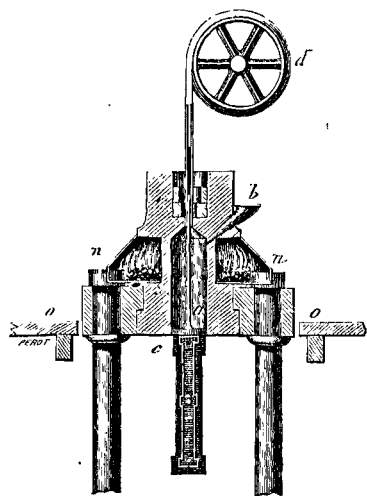


Fig. 557. — Fabrication des tubes de plomb.

Les tuyaux employés pour conduire l'eau et le gaz de l'éclairage dans

les maisons sont également en plomb. — Pour obtenir ces tuyaux sans soudure, on comprime le métal à l'aide d'une presse hydraulique dans un moule en acier *a* (fig. 557) chauffé par les foyers *n, n*, et portant à sa partie supérieure une ouverture de diamètre égal au diamètre extérieur du tube que l'on veut obtenir. L'entonnoir *b* par lequel on avait introduit le métal en fusion étant fermé, le métal ramolli par la chaleur, et soumis à une énorme pression, sort par l'ouverture circulaire dont l'axe est occupé par la tige du piston. En se solidifiant il forme un tube creux que l'on enroule sur le tambour *d*.

OXYDES DE PLOMB

1020. Composition. — Le plomb forme quatre oxydes :

Le sous-oxyde. . .	Pb^2O	décomposé par les acides en plomb et protoxyde.
Le protoxyde. . .	PbO	appelé, suivant son aspect, <i>litharge</i> ou <i>massicot</i> .
Le bioxyde. . . .	PbO^2	appelé oxyde <i>puce</i> ou acide plombique.
L'oxyde salin. . .	Pb^3O^4	connu sous le nom de <i>minium</i> .

1021. Sous-oxyde (Pb^2O). — Poudre noire que l'on obtient en calcinant l'oxalate de plomb à 500° à l'abri de l'air (Pelouze).

1022. Protoxyde de plomb (PbO). — Le protoxyde de plomb peut s'obtenir en calcinant du plomb au contact de l'air; on le prépare plus pur, en décomposant par la chaleur l'azotate de protoxyde de plomb. Quand la température ne dépasse pas le rouge sombre, l'oxyde est en poudre jaune; on le connaît dans le commerce sous le nom de *massicot*. Si la température est portée au rouge, l'oxyde fond; il se solidifie alors en lamelles rouge orange; on le désigne sous le nom de *litharge*.

On obtient enfin un hydrate de protoxyde de plomb PbO,HO en versant de l'ammoniaque dans un sel de protoxyde de plomb.

1023. Propriétés. — L'oxyde de plomb est une poudre jaune fusible au rouge; la litharge fondue absorbe 50^{oo} d'oxygène par kilog. et l'abandonne en se refroidissant (F. Leblanc). Il attaque les creusets dans lesquels on le chauffe, et les perce en formant un silicate fusible.

L'oxyde de plomb est soluble, mais en très-petite quantité, dans l'eau distillée: il est soluble à froid dans la potasse, et s'en précipite, à l'ébullition, en cristaux rouges ou jaune rougeâtre. Le protoxyde de plomb est facilement réduit par l'hydrogène. Chauffé avec du charbon, il se décompose en donnant du plomb avec dégagement d'acide carbonique.

1024. Usages. — La *litharge* se produit dans la coupellation du plomb argentifère; sa couleur est d'autant plus rouge que le refroidissement a été plus lent. La litharge sert à préparer de l'acétate de plomb et par suite la céruse; on l'emploie pour rendre l'huile de lin siccativ. Elle entre dans certains jaunes, formés d'oxyde et de chlorure de plomb.

1025. Minium ($Pb^5O^4=2PbO, PbO^2$). — Le plomb chauffé au contact de l'air sur la sole d'un four à réverbère, à une température de 440° à 500° , se transforme d'abord en massicot. Ce protoxyde, broyé, lavé et

soumis à une nouvelle oxydation, se combine avec une nouvelle quantité d'oxygène et se transforme en une matière rouge orangé qui constitue le *minium*. Une seule chauffe ne suffit pas pour déterminer la transformation complète du massicot en minium ; on obtient des produits dont la coloration se rapproche de plus en plus du rouge orangé, au fur et à mesure que la quantité d'oxygène absorbée va en augmentant. Quand une nouvelle chauffe ne détermine plus d'augmentation de poids, le minium a pour formule $Pb^{\circ}O^4=2PbO, PbO^2$ (Dumas). C'est une combinaison de protoxyde et de bioxyde de plomb ; on s'en assure en le traitant par l'acide azotique, qui dissout le protoxyde de plomb et laisse le bioxyde.

M. Fremy le prépare directement en mélangeant deux dissolutions alcalines de protoxyde et de bioxyde de plomb ; il se forme un précipité jaune hydraté qu'une légère calcination transforme en minium rouge $2PbO, PbO^2$. — On obtient un minium en poudre plus fine (*mine orange*) en calcinant à l'air la céruse (1036) au lieu du massicot.

En calcinant à l'air à la température de 550° seulement du massicot ou de la céruse, on obtient un oxyde $Pb^{\circ}O^5=PbO, PbO^2$ (M. Debray).

1026. Usages. — Le minium est employé pour colorer les papiers de tenture et les cires à cacheter. Son principal usage est la fabrication du cristal, du flint-glass et du strass, qui lui doivent leur fusibilité, leur limpidité et leur grand pouvoir réfringent. Il sert à faire le vernis des poteries ordinaires et forme, avec le bioxyde d'étain, l'émail des faïences. On emploie, pour luter les joints des chaudières à vapeur, un mélange de minium et de céruse délayés dans un peu d'huile.

1027. Bioxyde de plomb (PbO^2). — On prépare le bioxyde de plomb en traitant le minium par l'acide azotique faible ; il se forme de l'azotate de protoxyde de plomb, et il reste un précipité brun de bioxyde.

1028. Propriétés. — Le bioxyde de plomb a une couleur brune qui lui a fait donner le nom d'oxyde puce. Soumis à l'action de la chaleur, le bioxyde de plomb dégage de l'oxygène et est ramené à l'état de protoxyde. — La facilité avec laquelle il perd de l'oxygène en fait un oxydant très-énergique. Broyé avec du soufre, il l'enflamme en produisant de l'acide sulfureux qui se dégage, et du sulfure de plomb qui reste. Mis en contact avec de l'acide sulfureux gazeux, il l'absorbe et donne du sulfate de plomb. Cette propriété peut être utilisée pour séparer l'acide sulfureux de l'acide carbonique. Traité par l'acide chlorhydrique, il donne du chlore et un chlorure, comme le bioxyde de manganèse.

Le bioxyde de plomb joue, vis-à-vis des bases énergiques, le rôle d'un acide : fondu avec de la potasse caustique, il forme un plombate de potasse qui, traité par l'eau, se dissout et cristallise par évaporation. Les plombates de soude, de chaux ou de baryte, s'obtiennent de même.

SULFURE DE PLOMB (PbS)

1029. État naturel. — **Propriétés.** — Le sulfure de plomb ou

galène se trouve dans la nature, en très-beaux cristaux cubiques, doués d'un éclat métallique gris bleuâtre. C'est le plus commun et le plus important des minerais de plomb. Les mines d'Angleterre (Derbyshire et Northumberland) fournissent à elles seules la moitié du sulfure de plomb employé en Europe. — Souvent les galènes sont argentifères : aussi recherche-t-on l'argent dans le plomb qu'elles fournissent (1016).

Le sulfure de plomb fond au rouge : il se volatilise lentement au rouge blanc. On peut, à cette température, le distiller dans un courant d'azote : la vapeur se condense en cristaux sur les parois froides.

L'acide chlorhydrique concentré et chaud le change en chlorure de plomb, avec dégagement d'acide sulfhydrique. Cette réaction est utilisée en Angleterre : au chlorure on ajoute de la chaux qui précipite une partie du plomb à l'état d'oxyde; ce dernier forme avec l'excès de chlorure un oxychlorure de plomb qui peut remplacer la céruse.

L'acide azotique concentré transforme le sulfure de plomb en sulfate : quand l'acide est plus étendu, il se produit de l'azotate de plomb, avec du sulfate; une partie du soufre se sépare à l'état libre.

1030. Usages. — Indépendamment de son emploi en métallurgie et pour la préparation de l'oxychlorure de plomb, la galène sert à former le vernis des poteries grossières : on la réduit en poudre fine et on l'applique humide sur la surface des vases. Pendant la cuisson, le sulfure, sous l'influence de l'air et de la silice, se transforme en un silicate fusible, qui forme un vernis jaune; on peut le colorer en vert ou en brun, à l'aide d'un peu d'oxyde de cuivre ou de manganèse.

Ces vernis plumbeux ont l'inconvénient d'être attaqués par le vinaigre : aussi ne doit-on jamais conserver d'aliments acides dans les poteries ainsi vernissées : ils pourraient occasionner des empoisonnements.

1031. Chlorure de plomb. — On l'obtient en chauffant de la litharge avec de l'acide chlorhydrique, ou en traitant une solution d'azotate ou d'acétate de plomb par l'acide chlorhydrique ou un chlorure.

C'est une poudre blanche très-peu soluble. Elle se dissout dans 135 p d'eau à 12° et dans 33 parties d'eau bouillante. Une dissolution de chlorure de plomb dans l'eau bouillante laisse déposer, par refroidissement le chlorure en aiguilles cristallisées. — Il fond au rouge sombre, et présente, après refroidissement, l'aspect de la corne (*plomb corné*). Au rouge il se volatilise; au contact de l'air il perd du chlore en absorbant de l'oxygène pour donner de l'oxychlorure. Le jaune de Cassel, le jaune de Turner et le jaune minéral sont des oxychlorures de plomb.

1032. Iodure de plomb. — On l'obtient en traitant une dissolution d'acétate de plomb par l'iodure de potassium. Il se précipite de l'iodure de plomb d'un beau jaune. Soluble dans l'iodure de potassium, il est très-peu soluble dans l'eau : il se dissout dans 1235 p. d'eau froide et dans 193 p. d'eau bouillante. Il se dépose, par le refroidissement de la dissolution bouillante, en paillettes hexagonales jaune d'or. Il fond au rouge

en un liquide rouge brun qui, au contact de l'air, perd de l'iode et absorbe de l'oxygène, donnant des oxyiodures.

CARBONATE DE PLOMB (PbO,CO_2)

1033. Carbonate anhydre. — Le carbonate de plomb anhydre existe dans la nature, cristallisé en prismes droits à base rhombe; il est isomorphe de l'aragonite.

1034. Carbonate hydraté. — Le carbonate de plomb du commerce, connu sous les noms de *céruse*, *blanc de plomb* ou *blanc d'argent*, est une combinaison de carbonate et d'hydrate d'oxyde de plomb. Sa composition n'est pas toujours la même, mais elle s'éloigne peu de celle représentée par la formule $3PbO,CO_2 + PbO,HO$.

1035. Préparation de la céruse. — La céruse se prépare industriellement par des procédés qui diffèrent en pratique, mais qui se ressemblent par les réactions auxquelles ils donnent naissance. On les désigne sous les noms de *procédé de Clichy* et de *procédé hollandais*.

1° PROCÉDÉ DE CLICHY. — Ce procédé a été imaginé par Thénard, en 1801; il consiste à faire passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'acétate tribasique d'oxyde de plomb, obtenue en faisant réagir à une douce température l'acide acétique sur un excès de litharge.

L'acide carbonique enlève à l'acétate tribasique 2 équivalents d'oxyde de plomb pour former de la céruse qui se précipite; la liqueur ne contient plus que de l'acétate neutre de plomb. La céruse, séparée par décantation, n'a besoin que d'être lavée et séchée. Quant à la dissolution, il suffit de la mettre en digestion avec une nouvelle quantité d'oxyde de plomb, pour reproduire l'acétate tribasique qui sert à une nouvelle opération; on ajoute cependant chaque fois un peu d'acide acétique pour remplacer celui qui a été entraîné par la céruse humide.

L'acide acétique employé résulte de la distillation du bois; quant à l'acide carbonique, il est produit par la combustion du charbon dans le foyer qui sert à chauffer les chaudières où l'on sature l'acide acétique par l'oxyde de plomb. On peut aussi le tirer (M. Dumas) de la calcination des calcaires destinés à la fabrication de la chaux vive.

En Angleterre, on simplifie un peu les manipulations: on se contente d'exposer à un courant d'acide carbonique, produit par la combustion du charbon, la litharge mouillée avec un peu d'acide acétique ou avec une dissolution d'acétate neutre de plomb. La transformation de l'acétate neutre en acétate tribasique et la décomposition par l'acide carbonique se font ici sur place et très-rapidement.

2° PROCÉDÉ HOLLANDAIS. — Dans beaucoup de contrées, et à Paris, on suit un procédé anciennement pratiqué en Hollande et appelé *procédé hollandais*. Des bandes de plomb P, roulées en spirales, sont placées dans des pots de grès A (fig. 358) où elles reposent sur un rebord B, à quelques

centimètres du fond. Au-dessous, en C, on a mis un peu de vinaigre de bois ou de vinaigre de qualité inférieure. Le pot est lui-même recouvert d'un disque de plomb D, qui le ferme incomplètement. Les pots ainsi préparés sont placés les uns à côté des autres dans une couche de fumier, ou mieux de tannée, garnissant de grandes chambres en maçonnerie ; on en superpose plusieurs rangées jusqu'à une hauteur de 5 à 6 mètres, en les séparant par des madriers supportant des planches (fig. 360) pour laisser à l'air une libre circulation dans l'intérieur. — Le vinaigre ou acide acétique émet des vapeurs qui agissent en même temps que l'air, oxydent rapidement la surface du plomb et produisent de l'acétate tribasique de plomb. Le fumier ou la tannée entrant en fermentation élève la température, et, par suite, accélère la formation de l'acétate, en même temps que l'acide carbonique, produit de la fer-

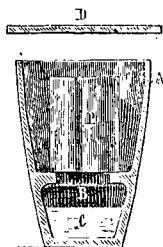


Fig. 358.
Pot à céruse.

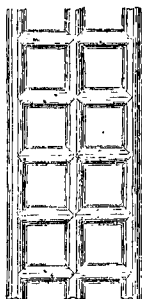


Fig. 359.
Grille de plomb.

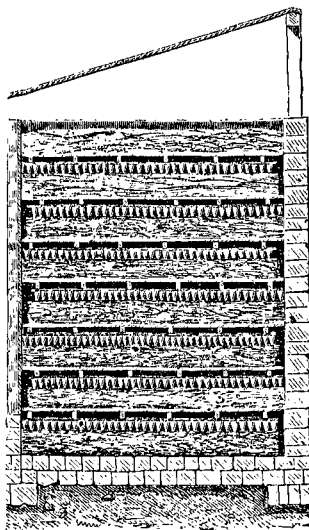


Fig. 360. — Fabrication
de la céruse.

mentation, décompose le sous-acétate en carbonate de plomb hydraté et en acétate neutre. Ce dernier sel réagit sur des couches plus profondes et l'attaque continue. Au bout de 2 ou 3 mois, le plomb se trouve transformé en céruse sur une grande épaisseur ; on déroule les lames et on les bat pour en détacher la céruse. Au lieu de lames, on emploie actuellement des grilles de plomb (fig. 359) obtenues par moulage ; on en superpose plusieurs sur des pots très-évasés.

La céruse est pulvérisée, lavée, puis desséchée. Obtenue dans un lit de fumier, elle est moins blanche que la céruse de Clichy, parce qu'il se dégage dans la fermentation du fumier un peu d'acide sulhydrique, mais avec la tannée la blancheur est la même. On a d'ailleurs un avantage : car le produit ainsi préparé est plus opaque et, par suite, couvre mieux.

Pour obtenir, par le procédé de Clichy, une céruse aussi opaque que par le procédé hollandais, il faut opérer la précipitation dans des liqueurs concentrées, de manière à avoir un seul équivalent d'hydrate pour 2 équiv. de carbonate, comme dans la formule donnée plus haut.

La céruse est souvent fraudée avec du sulfate de baryte et de la craie. On s'en assure en traitant la céruse par l'acide azotique; si la céruse est pure, elle se dissout complètement; si elle est impure, elle laisse un résidu: l'acide azotique dissout les carbonates de chaux et de plomb; le sulfate de baryte reste insoluble, on le lave et on le pèse après l'avoir séché. Pour constater la présence de la chaux, il suffit d'évaporer la dissolution des azotates, et de reprendre ensuite par l'alcool qui dissout l'azotate de chaux et laisse l'azotate de plomb.

Le *blanc de Venise* est composé de parties égales de céruse et de sulfate de baryte: ce dernier corps donne à la céruse plus d'opacité.

1036. Propriétés. — Usages. — La céruse est insipide, insoluble dans l'eau pure, mais légèrement soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Elle se dissout avec effervescence dans les acides.

La céruse est employée en peinture: elle forme, avec l'huile, une couleur blanche, qui s'étale au pinceau et *couvre* bien les surfaces. On s'en sert aussi pour étendre les autres couleurs et leur donner de l'opacité. On l'utilise dans les fabriques de faïence pour la préparation des couvertes.

Soumise avec précaution à l'action de la chaleur et de l'air, elle se décompose, perd de l'eau et de l'acide carbonique, en laissant comme résidu du minium, mêlé avec un peu de protoxyde jaune et de carbonate non décomposé. C'est la *mine orange*, plus estimée que le minium rouge, parce qu'elle se divise plus facilement.

La céruse a l'inconvénient de noircir par l'acide sulfhydrique.

Elle est d'ailleurs d'un maniement dangereux; les poussières de céruse, absorbées avec l'air, attaquent l'appareil digestif et occasionnent des maladies connues sous le nom de *coliques saturnines*.

Pour éviter la production des poussières de céruse, si dangereuses, plusieurs fabricants broient et pulvérisent la céruse après l'avoir humectée d'eau; ils déplacent ensuite l'eau, en malaxant la pâte humide avec de l'huile. On obtient ainsi la céruse prête pour les usages des peintres.

AZOTATE DE PLOMB (PbO, AzO⁵)

1037. Préparation. — On prépare l'azotate de plomb en dissolvant la litharge ou la céruse dans un excès d'acide azotique. La liqueur, saturée à chaud, laisse déposer, par refroidissement, des octaèdres réguliers d'azotate anhydre. Ces cristaux se dissolvent dans 1^r,989 d'eau à 17°,5, et dans 0^r,7 d'eau à 100°.

Chauffés, ils décrépitent, parce qu'ils contiennent de l'eau mécaniquement interposée entre leurs lamelles. A une température élevée, ils se décomposent en oxygène, acide hypoazotique et protoxyde de plomb (**183**).

La dissolution d'azotate d'oxyde de plomb, maintenue en ébullition avec un excès d'oxyde de plomb, donne, par refroidissement, des lamelles nacrées d'azotate basique ($\text{PbO}, \text{AzO}^5 + \text{PbO}, \text{HO}$).

Si, au lieu d'oxyde de plomb, on met des lames minces de plomb en contact prolongé avec la dissolution chaude d'azotate neutre, une partie du plomb se dissout sans dégagement de gaz; la liqueur se colore en jaune; et laisse déposer, par refroidissement, de larges lamelles cristallines jaunes, qui paraissent être une combinaison d'azotite et d'azotate de plomb ($\text{PbO}, \text{AzO}^8 + \text{PbO}, \text{AzO}^5 + \text{HO}$).

En variant les proportions de plomb et d'azotate neutre, on peut, par une ébullition plus ou moins prolongée, avoir des mélanges d'azotite et d'azotate de plomb dans des rapports différents; on arrive même à décomposer complètement l'azotate, et à obtenir un azotite quatribasique ($4\text{PbO}, \text{AzO}^5 + \text{HO}$). On prépare l'azotite neutre de plomb en faisant passer dans la dissolution de ce sel un courant d'acide carbonique. — Cet azotite neutre permet d'obtenir par double décomposition tous les azotites.

1038. Sulfate de plomb. — Il existe dans la nature. On en obtient de grandes quantités dans la préparation du mordant d'acétate d'alumine (1218), que l'on obtient en précipitant une dissolution d'alun par l'acétate de plomb. C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau, sensiblement soluble dans l'acide sulfurique concentré.

1039. Chromate de plomb (PbO, CrO^5). — On le trouve dans la nature, cristallisé en prismes obliques à base rhombe (*plomb rouge de Sibérie*). On le prépare en traitant la dissolution d'acétate de plomb par une dissolution de chromate neutre de potasse. Le précipité jaune ainsi obtenu est employé en peinture, sous le nom de jaune de chrome. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse, et fond au rouge.

Par ébullition avec la potasse, il donne du chromate bibasique rouge.

1040. Caractères des sels de plomb. — La plupart des sels de plomb sont insolubles dans l'eau; tels sont: le sulfate, le phosphate, le carbonate et le chromate. L'azotate et l'acétate sont très-solubles.

Les sels solubles de plomb sont vénéneux.

Ils donnent, avec la potasse et la soude, un précipité blanc d'hydrate de protoxyde de plomb, soluble dans un excès d'alcali.

L'acide sulfurique et les sulfates solubles y produisent un précipité blanc de sulfate de plomb insoluble. — L'acide chlorhydrique et les chlorures y donnent un précipité blanc soluble dans l'eau bouillante.

L'iodure de potassium fournit un précipité jaune d'iodure de plomb. Avec l'acide sulfhydrique et les sulfures, on a un précipité noir de sulfure de plomb ($\text{Pb} + \text{S} = \text{PbS}$ précipité + 8,900°). — Le zinc précipite le plomb en lames cristallines¹.

¹ Chaleur dégagée dans la production des principaux composés du plomb :

$\text{Pb} + \text{O} = \text{PbO}$ dégage	25,400°	$\text{Pb} + \text{Br} = \text{PbBr}$ dégage	56,500°
$\text{Pb} + \text{Cl} = \text{PbCl}$ —	42,600°	$\text{Pb} + \text{I} = \text{PbI}$ —	26,400°

Chauffés au chalumeau avec du cyanure de potassium sur du charbon, les sels insolubles de plomb donnent du plomb et une auréole d'oxyde jaune.

CUIVRE (Cu=51,5).

1041. État naturel. — Le cuivre se rencontre dans la nature à l'état natif; c'est ce qui explique pourquoi il a été connu dès la plus haute antiquité : on le trouve, soit en petits octaèdres réguliers, disséminés au milieu des sables, comme en Bolivie; soit en amas d'une très-grande puissance; comme sur les bords du lac Supérieur aux États-Unis. Il existe aussi à l'état de sous-oxyde Cu^2O , ou de carbonate CuO, CO^2 , comme au Pérou, au Chili et dans les monts Ourals. Ses minerais les plus abondants sont le sulfure de cuivre Cu^2S (*chalkosine*) et le sulfure double de cuivre et de fer $\text{Cu}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^5$ (*chalkopyrite* ou *pyrite cuivreuse*); on les trouve en Angleterre, en Allemagne, au Mexique, au Chili, dans la Chine et au Japon. En France, on ne connaît guère que les mines de Chessy et Saint-Bel près Lyon. Le cuivre existe disséminé dans les roches primordiales (M. Dieulafait).

1042. Métallurgie. — Les minerais extraits des différentes parties du monde sont le plus souvent traités dans des pays éloignés de la mine. En France, on traite des minerais provenant du Chili et du Pérou.

Le cuivre s'extrait facilement du sous-oxyde ou du carbonate. Il suffit de fondre ces minerais avec du charbon dans des fours à cuve. Le charbon se combinant avec l'oxygène de l'oxyde passe à l'état d'acide carbonique, et le cuivre est ramené à l'état métallique.

TRAITEMENT DE LA PYRITE CUIVREUSE. — Les pyrites cuivreuses, mêlées en général au sous-sulfure de cuivre, exigent un traitement assez long, dont nous indiquerons rapidement les parties essentielles.

On se fonde pour éliminer le soufre et le fer :

1° Sur ce que, par le grillage, en même temps que l'arsenic et l'antimoine donnent des oxydes volatils qui disparaissent, une partie du soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, tandis qu'une partie des métaux restent à l'état d'oxyde.

2° Sur ce que l'oxyde de cuivre, en contact avec du sulfure de fer et de la silice, produit, à haute température, du sulfure de cuivre et de l'oxyde de fer qui, avec celui formé pendant le grillage, se combine à la silice, et donne un silicate de fer très-fusible et se séparant facilement.

Un premier grillage de la pyrite cuivreuse est effectué sur la sole d'un four à réverbère (*fig. 361*). On le fait suivre d'une fusion en présence de matières siliceuses, dans un four à manche (*fig. 362*); on obtient ainsi une scorie renfermant la plus grande partie du fer de la pyrite, et une masse sulfurée, appelée *matte*, qui contient à peu près tout le cuivre du minerai avec encore un peu de fer. Cette *matte* constitue un véritable minerai, plus riche en cuivre que le minerai primitif. De nouveaux grillages, suivis de nouvelles fusions en présence de matières siliceuses, donnent encore des scories, entraînant de petites quantités de fer, et des

matte de plus en plus riches en cuivre. On arrive ainsi à une dernière *matte* composée presque uniquement de sulfure de cuivre. Soumise à un dernier grillage, elle donne de l'acide sulfureux et un cuivre impur con-

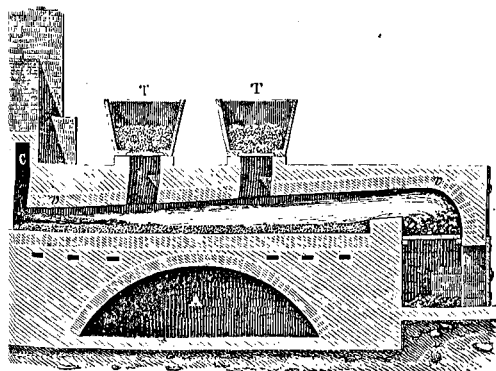


Fig. 561. — Grillage de la pyrite cuivreuse.

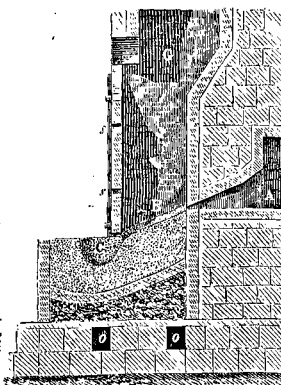


Fig. 562. — Fusion de la pyrite grillée avec matières siliceuses.

tenant environ 95 pour 100 de cuivre avec un peu de soufre et un peu de fer ; on le désigne sous le nom de *cuivre noir*.

MÉTHODE GALLOISE. — En Angleterre, les grillages et la fusion se font dans des fours à réverbère ; on facilite le départ du soufre en mêlant au sulfure grillé de l'oxyde et du carbonate de cuivre : on obtient ainsi d'abord une *matte bronze*, puis une *matte blanche*, et dès la troisième opération du *cuivre brut* plus riche en cuivre que le *cuivre noir*.

1043. Raffinage du cuivre noir. — Le cuivre noir est soumis à un raffinage qui consiste à exposer le cuivre en fusion sur la sole d'un four à réverbère à un courant d'air oxydant, en présence d'un peu d'argile et de charbon. Il se dégage de l'acide sulfureux, et le reste du fer passe à l'état de silicate de fer. Quand l'oxydation du soufre est terminée, on jette un peu de poudre de charbon sur la surface du bain liquide, après avoir enlevé la scorie, et on brasse le bain avec une branche de bois vert qui donne des gaz réducteurs, par lesquels le sous-oxyde qui s'était formé pendant la période d'oxydation se trouve ramené à l'état métallique.

L'affinage est terminé quand une petite quantité du métal coulé se travaille au marteau sans se gercer ; on le verse alors dans des moules.

La production annuelle du cuivre est en Europe de 500,000 quintaux ; l'Angleterre en produit à elle seule 200,000 quintaux.

1044. Liqueur du cuivre argentifère. — Quand le minerai de cuivre est argentifère, tout l'argent se retrouve dans le *cuivre noir*. On l'en retire par la méthode suivante, dite de *liqueur* : on mêle au cuivre fondu une certaine quantité de plomb, et on refroidit brusquement l'alliage coulé en disques, de manière à obtenir un mélange intime des trois

métaux : cuivre, plomb, argent. On réchauffe ensuite très-lentement ces disques D (fig. 363), et, dès que la température est assez élevée, le plomb

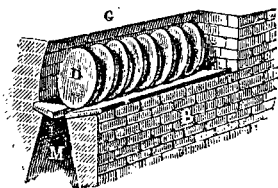


Fig. 363. — Liquefaction du cuivre argentifère.

s'en écoule, entraînant avec lui tout l'argent. Le cuivre ainsi dépouillé est raffiné; le plomb argentifère est traité comme au § 1016.

CUIVRE PUR. Pour avoir du cuivre pur, on réduit un sel de cuivre par le fer, on lave le cuivre précipité et on le fond dans un creuset avec du borax. On obtient encore du cuivre pur en réduisant l'oxyde de cuivre par un courant de gaz hydrogène.

Le cuivre s'obtient en octaèdres réguliers dans la décomposition du sulfate neutre de cuivre par la pile.

1045. Propriétés physiques. — Le cuivre est un métal rouge, susceptible d'un très-beau poli. Frotté, il exhale une odeur particulière et désagréable. La densité du cuivre fondu est 8,8; elle augmente par le laminage et peut s'élever à 8,95. Le cuivre est alors *écroui*, il est devenu dur et élastique. Le cuivre fond vers 1150°, et se vaporise à une température plus élevée; sa vapeur brûle avec une flamme verte.

C'est un des métaux les plus ductibles et les plus malléables (page 351); on en fait des vases par le martelage ou au repoussé; il est, après le fer, le métal le plus tenace; c'est un métal très-bon conducteur de la chaleur: de là son emploi pour les chaudières d'évaporation des sucreries, pour les alambics, les réfrigérants des brasseries, les ustensiles de cuisine. Il est très bon conducteur de l'électricité, de là l'emploi des fils de cuivre comme conducteurs des courants électriques dans les câbles sous-marins et dans les lignes aériennes, toutes les fois que la question d'économie n'oblige pas à lui substituer le fer, moins bon conducteur.

1046. Propriétés chimiques. — Le cuivre ne s'altère ni dans l'oxygène ni dans l'air sec, mais il s'altère au contact de l'air et de l'eau ou d'un acide: ainsi, dans l'air humide, il se recouvre d'une couche verdâtre d'hydrocarbonate de cuivre, connu sous le nom de *vert-de-gris*. Cette couche, qui se forme également sur les alliages de cuivre et d'étain (*bronze*), protège le métal contre toute altération ultérieure (patine).

La présence d'un acide (vinaigre, corps gras), susceptible de former avec l'oxyde de cuivre un sel soluble, accélère beaucoup l'oxydation au contact de l'air: de là le danger de conserver des aliments dans des vases de cuivre: il se forme un sel vénéneux. C'est pour l'éviter qu'on étame les ustensiles de cuivre.

L'ammoniaque détermine également l'oxydation du cuivre au contact de l'air: il se forme, dans ce cas, de l'oxyde de cuivre et de l'azote d'ammoniaque qui, avec l'excès d'ammoniaque, constituent une liqueur bleue susceptible de dissoudre la *cellulose* (coton, charpie, etc.).

Chauffé au contact de l'air, le cuivre s'oxyde, en donnant d'abord du sous-oxyde rouge Cu^2O , puis du protoxyde noir CuO .

Le cuivre n'attaque l'acide sulfurique étendu ni à froid ni à chaud; il agit à chaud sur l'acide concentré en donnant de l'acide sulfureux et du sulfate d'oxyde de cuivre (268).

Le cuivre à froid attaque l'acide azotique, même étendu de beaucoup d'eau : c'est par cette réaction que nous avons obtenu le bioxyde d'azote (177). Le cuivre attaque l'acide chlorhydrique même à froid, mais la réaction est très-lente; il se forme du sous-chlorure de cuivre Cu^2Cl , et il se dégage de l'hydrogène. Le cuivre attaque lentement le gaz acide sulfhydrique à froid, plus vite à 100° et rapidement à 550° (M. Berthelot).

ACTION PHYSIOLOGIQUE. — Le cuivre n'est pas véneneux à l'état métallique; les accidents assez fréquents auxquels il donne lieu peuvent être dus : 1° à l'absorption d'aliments ayant séjourné dans le cuivre, parce que ce métal donne, au contact de l'air, un oxyde qui se dissout dans les acides et les corps gras; 2° à l'absorption journalière de composés cuivriques à l'état de poussière, dans le maniement de ces composés. — On peut employer, comme contre-poison, soit de l'albumine (blanc d'œuf délayé dans l'eau), qui forme avec l'oxyde de cuivre un composé insoluble; soit de la limaille de zinc (M. Dumas), ou du fer réduit par l'hydrogène (M. Bouchardat), qui, décomposant les sels de cuivre, ramènent ce corps à l'état métallique.

1047. Usages. — Le cuivre sert à faire les alambics, les chaudières et un grand nombre d'ustensiles de cuisine; réduit en feuilles minces, il sert au doublage des vaisseaux. C'est surtout à l'état d'alliages qu'il est employé dans les arts et l'industrie; car le cuivre se prête mal au moulage: trop chaud, il présente des soufflures après le refroidissement; si au contraire la température n'est pas de beaucoup supérieure à celle de sa fusion, il se refroidit trop rapidement et ne prend pas l'empreinte des moules. Associé à l'étain et à d'autres métaux, il constitue des alliages plus fusibles, plus durs et se prêtant mieux au moulage que le cuivre. Ces alliages ont des propriétés que ne possèdent pas les métaux isolés.

1048. Alliage du cuivre. — Nous avons indiqué (524) la composition de ces alliages, nous rappellerons seulement ici leurs principaux usages. Les *laitons*, composés de cuivre et de zinc, ont des couleurs qui se rapprochent d'autant plus de la couleur de l'or qu'ils contiennent plus de cuivre. Ils sont malléables et ductibles à froid. Ils servent à faire beaucoup d'ustensiles de ménage et des instruments de physique. Ils sont employés dans la fabrication des boutons, des épingles¹, des fils

¹ Les épingles sont blanchies, c'est-à-dire étamées, pour empêcher la formation du vert-de-gris à leur surface, et pour éviter l'odeur désagréable que le laiton communique aux doigts. Pour cela, on décape les épingles en les faisant bouillir avec une dissolution de tartre, puis on les fait bouillir pendant une bonne heure avec de l'eau, de l'étain en grenaille et un excès de crème de tartre solide. L'étain, décomposant l'eau en présence du tartrate acide de potasse, donne de l'hydrogène qui se dé-

de laiton, des faux bijoux (*chrysocale, or de Manheim*), des flaubeaux, des garnitures de lampes ou de meubles.

Les bronzes, composés de cuivre et d'étain, servent à la fabrication des canons, des statues, des cloches, timbres, cymbales et tam-tams, des médailles et des monnaies de cuivre; les propriétés de ces bronzes varient beaucoup avec la proportion d'étain (524).

L'introduction de $\frac{5}{1000}$ de phosphore dans les bronzes augmente leur dureté et empêche leur oxydation pendant la fusion.

Le *maillechort*, alliage de cuivre, de zinc et de nickel, sert à la fabrication des couverts, des gobelets, des théières et des garnitures de couteaux ou de pistolets. Il est employé pour la sellerie, pour les éperons; sa grande dureté et sa faible altérabilité à l'air le font utiliser depuis quelques années pour les mouvements d'horlogerie.

OXIDES DE CUIVRE

Le cuivre forme avec l'oxygène deux oxydes importants : Cu^2O et CuO .

1049. Sous-oxyde (Cu^2O). — Le sous-oxyde de cuivre se trouve dans la nature en beaux octaèdres réguliers, rouges. On le prépare en faisant bouillir de l'acétate de protoxyde de cuivre avec du sucre.

Ce sous-oxyde forme avec l'eau un hydrate, que l'on prépare en traitant par la potasse une dissolution de sous-chlorure de cuivre. Cet hydrate est jaune, sa formule est $4\text{Cu}^2\text{O} + \text{HO}$. Il est décomposé par les acides étendus en Cu qui se précipite, et CuO qui s'unit à l'acide.

Le sous-oxyde est employé pour colorer les verres en rouge rubis.

1050. Protoxyde de cuivre (CuO). — Le protoxyde de cuivre se prépare en calcinant de la tournure de cuivre au contact de l'air; il se forme, à la surface du métal, une couche noire d'oxyde qui, détachée par le broyage et calcinée de nouveau, donne de l'oxyde pur.

On l'obtient, en une seule opération, en chauffant au rouge, dans un creuset de terre, de l'azotate d'oxyde de cuivre.

Le protoxyde de cuivre est une poudre noire, réductible par l'hydrogène et par le charbon, qui dégagent plus de chaleur que le cuivre en se combinant avec l'oxygène. Il se dissout dans les acides en formant des sels bleus.

Les sels de cuivre, traités par une dissolution alcaline, donnent un précipité bleu qui est un hydrate d'oxyde de cuivre (CuO, HO). Cet hydrate bleu se change dans l'eau bouillante en oxyde anhydre noir.

Il est soluble dans l'ammoniaque, avec laquelle il forme l'eau céleste.

gage, et de l'oxyde d'étain qui se dissout à l'état de tartrate double d'étain et de potasse; le zinc du laiton, décomposant alors ce sel, en précipite l'étain en couche mince à la surface de l'épingle. — La fabrication d'une épingle n'exige rien moins que

concours de quatorze ouvriers entre les mains desquels elle passe successivement, et cependant le prix de revient de 5,000 épingles ne dépasse pas 1 franc. On consomme annuellement en Europe pour 75 millions de francs d'épingles; près de la moitié du zinc livré au commerce est employé à cette fabrication.

La dissolution de l'hydrate d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque est employée pour dissoudre la cellulose et la séparer des autres matières avec lesquelles elle peut se trouver mélangée (Schweitzer).

L'oxyde de cuivre est employé dans les laboratoires pour les analyses organiques (1152). Dans l'industrie, il sert à colorer les verres en vert.

SULFURES DE CUIVRE

1051. Sous-sulfure de cuivre (Cu_2S). — Ce composé existe dans la nature (*chalkosine*). On le prépare en chauffant dans un ballon de verre 3^e de soufre avec 8^e de cuivre en planure. La combinaison se produit en dégageant assez de chaleur pour porter la masse à l'incandescence.

1052. Sulfure de cuivre (CuS). — On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'un sel de cuivre. Le précipité noir est lavé avec une dissolution d'acide sulfhydrique.

Ce corps s'oxyde rapidement à l'air humide; il se décompose sous l'influence de la chaleur en soufre et sous-sulfure Cu_2S .

CHLORURES DE CUIVRE

1053. Sous-chlorure de cuivre (Cu_2Cl). — On l'obtient en faisant bouillir dans un ballon de verre de la planure de cuivre avec de l'acide chlorhydrique concentré, et ajoutant de temps en temps un peu d'acide azotique, pour faciliter la dissolution du cuivre qui passe d'abord, grâce à cette eau régale, à l'état de chlorure de cuivre CuCl , que le cuivre en excès ramène à l'état de sous-chlorure Cu_2Cl . On a soin qu'il reste à la fin un excès de cuivre et d'acide chlorhydrique sans acide azotique. La liqueur, légèrement colorée en brun, est une dissolution de sous-chlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique. Il suffit de l'étendre de beaucoup d'eau pour en précipiter le sous-chlorure de cuivre.

C'est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré ou dans l'ammoniaque. Ces dissolutions absorbent rapidement l'oxygène de l'air en se colorant, la première en vert par du chlorure de cuivre, la seconde en bleu par de l'oxyde (1050). Elles absorbent rapidement l'oxyde de carbone (143) et l'acétylène (1303), et servent à reconnaître ces gaz dans un mélange.

Le sous-chlorure de cuivre absorbe le gaz ammoniac et donne : $(2\text{Cu}_2\text{Cl} + \text{AzH}_5) - (\text{Cu}_2\text{Cl} + \text{AzH}_5) - (\text{Cu}_2\text{Cl} + 2\text{AzH}_5)$ (M. Dehérain). Il forme avec le phosphure d'hydrogène un composé $\text{Cu}_2\text{Cl} + \text{PhH}_5$ (M. Riban).

1054. Chlorure de cuivre ($\text{CuCl} + 2\text{H}_2\text{O}$). — On l'obtient en dissolvant l'oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique ou le cuivre dans l'eau régale. La liqueur évaporée donne des cristaux verts, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il forme, avec l'oxyde de cuivre hydraté, un oxychlorure $\text{CuCl} + 5\text{CuO}, 11\text{H}_2\text{O}$ (*atakamite*), reproduit artificiellement par M. Debray.

CARBONATES DE CUIVRE

1055. 1° Malachite. — On trouve dans la nature, et particulièrement en Sibérie, un hydrocarbonate de cuivre ($\text{CuO}, \text{CO}^2 + \text{CuO}, \text{HO}$) appelé *malachite*, qui se présente en masses concrétionnées vertes. La structure mamelonnée de la matière est rendue manifeste par des veines de nuances différentes, que l'on met à nu en taillant ce minéral. La malachite est employée pour objets d'ornement, tels que vases, coupes, etc.

On produit artificiellement un hydrocarbonate de même composition, en versant du carbonate de soude dans une dissolution chaude de sulfate de cuivre et laissant digérer. Le précipité se rassemble en une poudre verte, utilisée en peinture sous le nom de *vert minéral*.

1056. 2° Azurite. — La nature nous présente encore un autre hydrocarbonate $2 (\text{CuO}, \text{CO}^2) + \text{CuO}, \text{HO}$, en beaux cristaux bleus, connus sous le nom d'azurite. Ces cristaux, réduits en poudre, sont employés dans les fabriques de papiers peints, sous le nom de *bleu de montagne* ou de *cendres bleues naturelles*.

On prépare en grand, en Angleterre, des *cendres bleues artificielles*, en précipitant le sulfate de cuivre par de la chaux (**1059**); ce produit, convenablement préparé, a plus d'éclat que les cendres bleues naturelles.

SULFATE DE CUIVRE ($\text{CuO}, \text{SO}^5 + 5\text{HO}$)

1057. Préparation. — Le sulfate de cuivre, appelé aussi *vitriol bleu* ou *couperose bleue*, s'obtient de diverses manières :

1° On grille les pyrites cuivreuses au contact de l'air, en disposant des couches alternatives de sulfure et de combustible les unes au-dessus des autres, comme dans les cas des pyrites de fer. Lorsque l'oxydation est terminée, on lessive la matière, on concentre les eaux de lavage et on met à cristalliser. Le sulfaté de cuivre, ainsi obtenu, est mêlé de sulfate de fer. On peut le purifier en ajoutant à la liqueur un peu d'acide azotique, qui transforme le sulfate de protoxyde de fer en sulfate de sesquioxyde, et évaporant à siccité. On reprend par l'eau et on fait bouillir avec un peu d'oxyde de cuivre qui précipite le sesquioxyde de fer.

2° Un second procédé est le suivant : On prend de vieilles plaques de cuivre hors d'usage, comme celles qui ont servi au doublage des navires ; on les mouille, puis on les saupoudre de fleur de soufre. Les plaques ainsi préparées sont chauffées au rouge dans un four ; il se produit d'abord du sulfure de cuivre, qu'un courant d'air oxydant transforme en sulfate. Ces plaques sont ensuite plongées encore chaudes dans l'eau, qui dissout le sulfate formé et remet le cuivre à nu. On le saupoudre de nouveau avec de la fleur de soufre, et on recommence le traitement, jusqu'à ce que tout le métal soit passé à l'état de sulfate.

3° Une très-grande quantité de sulfate de cuivre est préparée par l'action de l'acide sulfurique concentré sur des rognures ou planures de cuivre provenant du travail de ce métal.

L'acide, placé dans un cuvier en bois doublé de plomb, est chauffé par de la vapeur d'eau; on ajoute peu à peu la tournure de cuivre : il se forme du sulfate de cuivre, et en même temps il se dégage de l'acide sulfureux, que l'on utilise pour la fabrication des sulfites alcalins.

4° L'affinage des métaux précieux (1112) fournit du sulfate de cuivre.

1058. Propriétés. — Le sulfate de cuivre se trouve dans le commerce en gros cristaux, qui sont des prismes obliques à base parallélogramme, d'un très beau bleu. Ces cristaux se dissolvent dans 3^p,32 d'eau à 4°, ou dans 0^p,55 d'eau à 100° (Brandes et Firnhaber).

Cette dissolution rougit le tournesol; elle a une saveur styptique et astringente. Les cristaux chauffés à 100° subissent d'abord la fusion aqueuse, puis se dessèchent et ne conservent qu'un seul équivalent d'eau. A 200°, ils perdent ce dernier équivalent d'eau, deviennent anhydres, et constituent alors une poudre blanche. Cette poudre reprend sa couleur bleue au contact de l'eau. Chauffé au rouge, le sulfate de cuivre se décompose en oxyde de cuivre, oxygène, acide sulfureux et acide sulfurique.

La dissolution de sulfate de cuivre, chauffée à 250° en tube scellé, donne de l'acide libre et du sulfate basique vert ($\text{CuO}, \text{SO}^3 + 3\text{CuO}, \text{HO}$ qui paraît identique avec la *Brochantite* du Pérou (M. Friedel). Mise à digérer avec de l'hydrate de protoxyde de cuivre, elle donne une poudre verte, qui n'est autre chose qu'un sulfate tribasique, ayant pour formule $\text{CuO}, \text{SO}^3 + 2\text{CuO}, \text{HO} + \text{HO}$. Il se produit des sous-sulfates analogues, quand on ajoute à une dissolution de sulfate de cuivre une quantité d'alcali insuffisante pour précipiter tout l'oxyde.

En dissolvant du sulfate de cuivre dans une dissolution chaude d'ammoniaque, on obtient une liqueur d'un beau bleu qui, en se refroidissant, laisse des prismes rhomboïdaux droits (M. de Marignac), bleu foncé, dont la composition est représentée par la formule $\text{CuO}, \text{SO}^3 + 2\text{AzH}^5 + \text{HO}$.

Le sulfate de cuivre forme, avec les sulfates alcalins, des sulfates doubles qui cristallisent très-facilement.

Le *vitriol d'Almonde* est un sulfate double de fer et de cuivre.

En chauffant légèrement une dissolution concentrée de sulfate de cuivre avec de l'acide hypophosphoreux, M. Wurtz a obtenu un hydrure de cuivre Cu^2H , brun, qui se décompose brusquement à 60°. Ce corps, au contact de l'acide chlorhydrique, donne du chlorure de cuivre et de l'hydrogène : $\text{Cu}^2\text{H} + \text{HCl} = \text{Cu}^2\text{Cl} + 2\text{H}$.

1659. Usages. — Le sulfate de cuivre est, avec le sulfate de fer, la base de la teinture en noir sur la laine et sur la soie; il sert en outre à produire des couleurs violettes ou lilas.

On l'emploie en médecine pour cautériser.

On l'utilise en agriculture pour *chauler* le blé.

La galvanoplastie en emploi de grandes quantités (567).

En traitant le sulfate de cuivre par la chaux, on obtient des *cendres bleues* artificielles, mélange de chaux, de sulfate de chaux et d'hydrate bleu d'oxyde de cuivre.

VERT DE SCHEELÉ. — Quand on verse une dissolution d'arsénite de potasse dans une dissolution bouillante de sulfate de cuivre, il se produit un précipité vert $2\text{CuO}, \text{AsO}_5$, très-recherché en peinture et connu sous le nom de *vert de Scheele*.

Le **VERT DE SCHWEINFURT** est un acéto-arsénite de cuivre $\text{CuO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^5 + 2\text{CuO}, \text{AsO}_5$. C'est une belle poudre verte employée en peinture, pour l'impression des papiers peints et la préparation des fleurs artificielles.

AZOTATE DE CUIVRE.

1059 bis. Préparation. On le prépare en dissolvant le cuivre dans l'acide azotique étendu. Le sel cristallise en donnant entre 20° et 25° des cristaux $\text{CuO}, \text{AzO}^5 + 3\text{HO}$. Soumis à l'action de la chaleur, il donne d'abord un sous-azotate vert $4\text{CuO}, \text{AzO}^5$, puis à une température plus élevée de l'oxyde de cuivre CuO .

1060. Caractères des sels de cuivre ¹. — 1° **SELS DE SOUS-OXYDE.** — Les solutions des sels de sous-oxyde de cuivre sont incolores; elles deviennent bleues en absorbant l'oxygène de l'air.

Avec la potasse, elles donnent un précipité jaune orangé.

L'ammoniaque y détermine un précipité jaune orangé soluble dans un excès de réactif en une liqueur incolore bleuissant au contact de l'air.

2° **SELS DE PROTOXYDE.** — Les sels de protoxyde de cuivre sont bleus ou verts; ils ont une saveur métallique très-désagréable, et sont vénéneux.

La potasse et la soude y déterminent un précipité bleu d'hydrate, qui, à la température de l'ébullition, se déshydrate et se change en oxyde noir.

L'ammoniaque y donne un précipité qui se dissout dans un excès de réactif, en produisant une belle couleur bleue (*eau céleste*).

Le cyanure jaune donne un précipité brun marron, même dans les dissolutions étendues où l'ammoniaque ne produit plus de coloration.

L'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins donnent un précipité noir.

Enfin, une lame de fer, plongée dans une dissolution contenant un sel de cuivre, se recouvre d'une couche de cuivre métallique. Ce réactif est le plus sensible de tous; on peut reconnaître des traces de sel de cuivre en laissant séjourner dans le liquide une aiguille d'acier: au bout de vingt-quatre heures, l'aiguille aura pris une coloration rouge sensible.

¹ $\text{Cu}^2 + \text{O} = \text{Cu}^2\text{O}$ dégage 21,000°	$\text{Cu}^2 + \text{Br}, \text{gaz} = \text{Cu}^2\text{Br}$ dégage 30,000°.
$\text{Cu} + \text{O} = \text{CuO}$ » 19,200°	$\text{Cu} + \text{Br}, \text{gaz} = \text{CuBr}$ » 21,400°.
$\text{Cu}^2 + \text{Cl} = \text{Cu}^2\text{Cl}$ » 33,100°	$\text{Cu}^2 + \text{Io}, \text{gaz} = \text{Cu}^2\text{Io}$. » 21,900°.
$\text{Cu} + \text{Cl} = \text{CuCl}$ » 23,800°	$\text{Cu} + \text{S solide} = \text{CuS}$ précipité 5,100°.

CHAPITRE XI

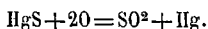
MÉTAUX PRÉCIEUX : MERCURE. — ARGENT. — OR. — PLATINE.

MERCURE (Hg)

Équiv. en poids = 100.

1061. État naturel. — Le mercure se rencontre quelquefois à l'état natif, disséminé en petits globules dans des couches de bitume; mais son minerai ordinaire est le *cinabre* ou sulfure de mercure. Les principales mines de cinabre sont celles d'Almaden en Espagne, d'Idria en Illyrie et du duché des Deux-Ponts en Bavière. Dans ces dernières années, on en a signalé une mine importante à San-José en Californie.

1062. Métallurgie. — A Idria et à Almaden, on extrait le mercure du cinabre par un simple grillage. Le soufre donne avec l'oxygène de l'air de l'acide sulfureux, qui se dégage; on condense les vapeurs de mercure :



La différence essentielle que présentent les deux exploitations consiste dans la forme des appareils réfrigérants où le métal se condense.

A Almaden, on place le sulfure de mercure dans la partie supérieure d'un four AB (*fig. 364*), sous la voûte duquel on allume un feu de fagots. Sous l'influence de la chaleur et de l'oxygène de l'air qui passe par les ouvertures de la voûte, la réaction se produit; l'acide sulfureux et le mercure pénètrent dans une série d'allonges, appelées *aludels*, emboîtées les unes dans les autres et disposées sur deux plans *ab*, *bc*, inclinés en sens contraire. Le mercure condensé dans les aludels se réunit dans une rigole, d'où il coule dans un réservoir X. L'acide sulfureux, entraînant encore des vapeurs mercurielles, passe ensuite dans une chambre C, où il descend jusque près du sol, à la surface d'une cuve *d* pleine d'eau; le reste du mercure s'y condense. L'acide sulfureux, après s'être complètement refroidi dans cette chambre et y avoir abandonné à peu près toute trace de mercure, s'échappe par une cheminée d'appel.

A Idria, le grillage s'effectue (*fig. 365*) sur la sole d'un four à réverbère. Le minerai placé d'abord dans une trémie qui surmonte le four est déversé sur la sole où on l'étend en couche mince. La flamme oxydante du foyer détermine la formation d'acide sulfureux et de vapeur de mercure, qui passent d'abord dans un premier gros cylindre métallique incliné et refroidi constamment par une pluie d'eau froide. De ce cylindre les vapeurs passent dans 4 chambres de condensation, puis dans un

nouveau cylindre refroidi où les vapeurs de mercure achèvent de se condenser.

Dans le *duché des Deux-Ponts*, où le sulfure de mercure est mêlé de

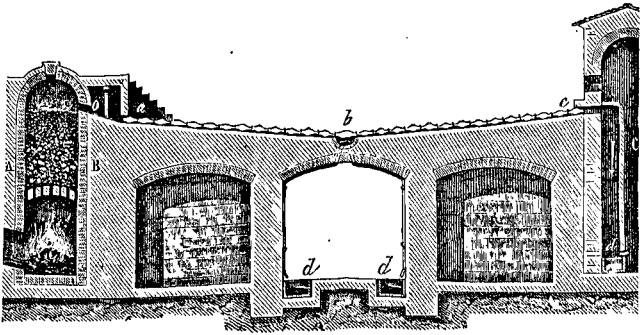


Fig. 364. — Extraction du mercure à Almaden.

calcaire, on emploie une méthode différente : on chauffe le minerai avec sa gangue dans des cornues de terre, munies d'allonges et placées les unes à côté des autres dans un fourneau de galère.

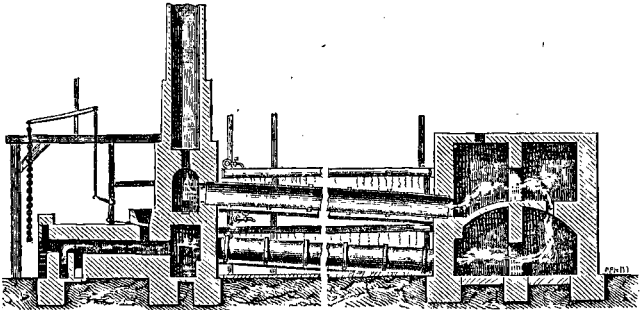
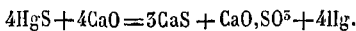


Fig. 365. — Extraction du mercure à Idria (four à flamme).

Le sulfure de mercure est décomposé par la chaux, et donne du mercure en même temps que du sulfure de calcium et du sulfate de chaux :



Le mercure, au sortir de la mine, contient d'ordinaire une petite quantité de métaux étrangers (plomb, cuivre), dont les sulfures étaient intimement mêlés au cinabre. On reconnaît que le mercure est pur à ce que, versé sur une surface plane, il se divise en petites gouttelettes sphériques, parfaitement brillantes et très-mobiles. Quand il est impur, il forme des gouttelettes allongées et ternes; elles se prolongent quand on les agite en une pointe effilée qui laisse une trace grisâtre.

1063. Purification. — On le purifie par voie sèche ou par voie humide. Dans le premier cas, on distille le mercure dans une bouteille en fer (fig. 366), semblable à celles qui servent à transporter le mercure; les vapeurs se dégagent par un tube également en fer, dont l'extrémité est entourée d'un linge maintenu constamment mouillé. La purification ainsi

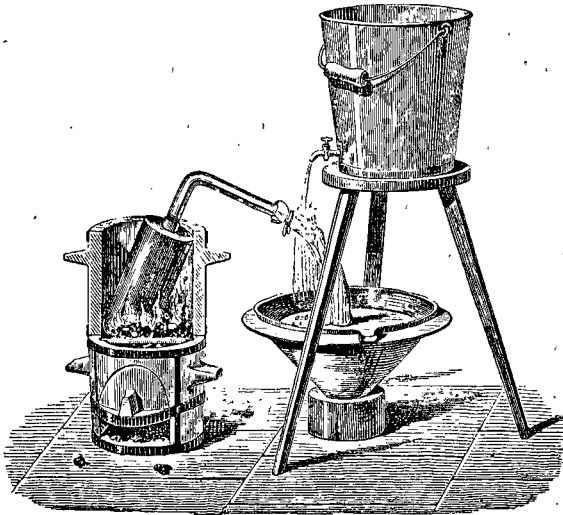


Fig. 366. — Purification du mercure par distillation.

opérée est toujours imparfaite; le mercure entraîne avec lui, pendant sa vaporisation, une partie des métaux étrangers qu'il contenait. On arrive à un meilleur résultat en déterminant la vaporisation du mercure par un courant de vapeur d'eau surchauffée.

Par voie humide, on verse à la surface du mercure une certaine quantité d'acide azotique du commerce, étendu de son volume d'eau, et on agite de temps en temps pour renouveler la surface de contact. L'acide nitrique forme, avec le mercure, un azotate de sous-oxyde de mercure, les métaux étrangers déplacent le mercure de ce sel et se dissolvent à sa place.

On obtient d'aussi bons résultats en versant sur le mercure du sesquichlorure de fer; les métaux étrangers passent à l'état de chlorure, en s'emparant d'une partie du chlore de ce sel, qui se trouve ramené à l'état de protochlorure de fer. Le métal est ensuite lavé à grande eau.

Quelquefois l'aspect grisâtre de la surface du mercure tient seulement à la présence d'un peu de sous-oxyde de mercure formé au contact de l'air; il suffit alors de faire glisser sur cette surface un tube de verre, l'oxyde y adhère, et le mercure reprend son éclat.

1064. Propriétés. — Le mercure est blanc et très-brillant; c'est le seul métal qui soit liquide à la température ordinaire. Sa densité à 0° est 13,596; il se solidifie à -40°, et se présente alors sous forme d'un solide blanc, malléable, dont la densité est 14,4. — Il entre en ébullition à 350°; la densité de sa vapeur est 6,97.

Le mercure émet des vapeurs à toutes les températures. Faraday avait démontré cette vaporisation à la température ordinaire en exposant dans un flacon une feuille d'or soutenue à une petite distance au-dessus de la surface du mercure. Cette feuille blanchit peu à peu, et au bout de quelques jours elle est transformée en amalgame. M. Merget a montré depuis que le mercure émet des vapeurs aux plus basses températures, même à -40°. Il a établi que l'atmosphère des ateliers où l'on emploie ce métal est constamment saturée de vapeurs mercurielles; il y arrive en exposant dans ces ateliers des bandes de papier imprégnées d'une dissolution d'azotate d'argent ammoniacal, ou de chlorure d'or, de platine ou d'iridium; les vapeurs mercurielles, en arrivant au contact de ces réactifs, en réduisent le métal qui colore le papier en noir.

Le mercure peut se diviser par l'agitation en gouttelettes excessivement fines; il paraît alors gris terne. On facilite cette division en le triturant avec des corps étrangers; c'est ce que l'on fait d'ordinaire avec de l'axonge; on obtient ainsi les *onguents mercuriels* employés en médecine.

1065. Propriétés chimiques. — Le mercure s'altère lentement au contact de l'air à la température ordinaire; sa surface se recouvre d'une pellicule grise de sous-oxyde (Hg^2O), qui peut se dissoudre partiellement dans le métal et s'attacher aux parois du verre. L'oxydation du mercure se fait plus rapidement à la température de 350°. Il se produit dans ces circonstances de l'oxyde rouge (HgO) (précipité *per se*). Cette propriété a conduit Lavoisier à découvrir la composition de l'air (62).

Le *chlore* attaque le mercure à froid, et forme un sous-chlorure (Hg^2Cl), ou un chlorure (HgCl), suivant que le métal ou le chlore dominant ¹.

Le *soufre*, chauffé doucement avec du mercure, donne un sulfure (HgS). C'est d'abord une poudre noire (*éthiops minéral*), qui se sublime ensuite en beaux cristaux rouges (*cinabre artificiel*).

Le mercure n'a pas d'action à froid sur l'*acide sulfurique*, qui, concentré et chaud, donne de l'acide sulfureux (268) et du sulfate de mercure.

Il n'agit pas à froid sur l'*acide chlorhydrique*, mais il le décompose lentement vers 350° (M. Berthelot) et plus rapidement vers 800°.

Avec l'*acide azotique* étendu et froid il donne du bioxyde d'azote et de l'azotate de sous-oxyde de mercure; à chaud, il produit de l'azotate de protoxyde de mercure, en dégageant toujours du bioxyde d'azote.

1066. Action sur l'économie. — Le mercure est un poison très-

¹ $\text{Hg}^2 + \text{O} = \text{Hg}^2\text{O} + 21,100^\circ$ $\text{Hg}^2 + \text{Cl} = \text{Hg}^2\text{Cl} + 40,900^\circ$ $\text{Hg}^2 + \text{Br} = \text{Hg}^2\text{Br} + 59,200^\circ$
 $\text{Hg} + \text{O} = \text{HgO} + 15,500^\circ$ $\text{Hg} + \text{Cl} = \text{HgCl} + 31,400^\circ$ $\text{Hg} + \text{Br} = \text{HgBr} + 50,400^\circ$
 $\text{Hg}^2 + \text{I} = \text{Hg}^2\text{I} + 29,200^\circ$ $\text{Hg} + \text{I} = \text{HgI} + 22,400^\circ$ $\text{Hg} + \text{Cy} = \text{HgCy} + 30,800^\circ$.

violent. Absorbé à forte dose, il peut occasionner une mort rapide; absorbé lentement, sous forme de vapeurs répandues dans l'atmosphère à la température ordinaire, il occasionne un empoisonnement chronique, qui se manifeste d'abord par une salivation abondante (*salivation mercurielle*), puis par le *tremblement mercuriel*. Tous les ouvriers qui séjournent longtemps dans les salles où l'on manie du mercure (étamage des glaces, etc.) sont sujets à ces affections. Souvent, à la suite de l'usage des pommades mercurielles, il se manifeste, sur la peau, des rougeurs, des éruptions. M. Melsens emploie avec succès l'iodure de potassium, à faible dose, souvent répétée, comme contre-poison du mercure et de ses composés qui se trouvent rapidement entraînés hors de l'organisme.

On tend à remplacer l'étamage des glaces au mercure par leur argenture. On supprime ainsi l'intoxication des ouvriers.

M. Boussingault a constaté que les vapeurs mercurielles ont aussi une action délétère sur les plantes.

1067. Usages. — Le mercure est utilisé en médecine; on l'emploie en physique pour la construction d'un grand nombre d'appareils, tels que thermomètres, baromètres, manomètres, cuves à mercure. Il sert à l'étamage des glaces. C'est surtout à l'extraction de l'or et de l'argent qu'est appliquée la plus grande partie du mercure retiré du cinabre.

OXYDES DE MERCURE

1068. Sous-oxyde. — Le mercure forme avec l'oxygène un sous-oxyde (Hg_2O) et un protoxyde (HgO).

Le sous-oxyde s'obtient en dissolvant le mercure à froid dans l'acide azotique étendu, et traitant ensuite par la potasse le sel ainsi obtenu. Il est noir et se décompose par l'action de la lumière ou d'une température de 100° en mercure métallique et en oxyde de mercure.

1069. Protoxyde. — Le protoxyde de mercure a d'abord été préparé en maintenant du mercure à la température de l'ébullition au contact de l'air; il se forme alors de petites paillettes cristallines qu'on appelait *précipité per se*. Aujourd'hui on le prépare en calcinant, dans un creuset, de l'azotate d'oxyde de mercure, à une température inférieure à 400° , jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes.

On peut encore l'obtenir en traitant par la potasse une dissolution de chlorure de mercure $HgCl$ ou d'azotate d'oxyde de mercure.

1070. Propriétés. — Le protoxyde de mercure, préparé par voie sèche, est une poudre cristalline rouge; préparé par voie humide, c'est une poudre amorphe jaune. Dans les deux cas, il est également anhydre. L'oxyde jaune est plus facilement attaqué par le chlore; il se dissout à froid dans l'acide oxalique, tandis que l'oxyde rouge ne s'y dissout qu'à chaud. — Chauffé, il change d'abord de couleur, devient brun, puis se décompose, à 400° , en oxygène qui se dégage et en mercure qui se condense sur les parois froides. C'est un oxydant énergique.

L'oxyde jaune, traité par un grand excès d'ammoniaque liquide, donne une poudre jaune d'oxyde ammonio-mercurique ($3\text{HgO}, \text{AzHgH}^2 + 3\text{H}_2\text{O}$). Cette base chauffée perd son eau vers 120° et devient anhydre.

SULFURES DE MERCURE

1071. Sous-sulfure de mercure. — Ce sulfure se produit quand on fait passer un courant d'acide sulhydrique dans une dissolution d'un sel de sous-oxyde de mercure. Il est noir; il se décompose à la température de l'ébullition en mercure et sulfure de mercure.

1072. Protosulfure de mercure. — Le sulfure de mercure naturel ou *cinabre* est le principal minéral de mercure; on le rencontre en masses compactes d'un rouge violacé; quelquefois il est cristallisé en prismes hexagonaux ou en rhomboédres. On l'obtient artificiellement en faisant passer, jusqu'à saturation, un courant d'acide sulhydrique dans une dissolution d'un sel de mercure; il se précipite en poussière noire ($\text{Hg} + \text{S}$ dégage 9,900). Ce précipité, chauffé dans une cornue, se sublime et se condense, sur les parties froides, en une masse rouge à texture cristalline.

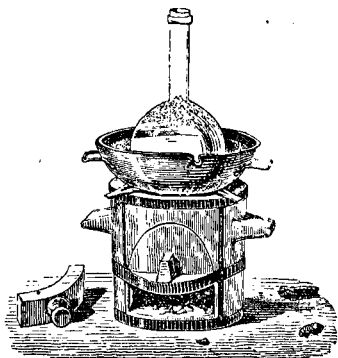


Fig. 367.

Appareil pour la sublimation du sulfure et des chlorures de mercure.

On le prépare plus ordinairement en sublimant (*fig. 367*) un mélange intime de 6 parties de mercure et de 1 partie de soufre, préalablement broyés ensemble.

1073. Propriétés. — Le cinabre est rouge quand il est cristallisé; sa densité est 8,1. Sous la pression atmosphérique ordinaire, il se volatilise sans entrer en fusion. La densité de sa vapeur est 5,4. Chauffé au contact de l'air, il donne de l'acide sulfureux et du mercure métallique.

Le sulfure de mercure est facilement décomposé par l'hydrogène, par le charbon et par la plupart des métaux: fer, zinc, étain, qui dégagent plus de chaleur que le mercure en se combinant au soufre.

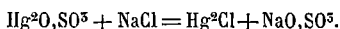
L'acide azotique, même bouillant, agit très-peu; l'eau régale l'attaque très-énergiquement.

1074. Usages. — Le sulfure de mercure est employé en peinture, et pour colorer la cire à cacheter. On prépare pour cette usage un cinabre artificiel, à l'état de poudre rouge très-éclatante (*vermillon*).

VERMILLON. — On chauffe à 50° dans un vase de 500 gr. de mercure, avec 114 gr. de soufre et 75 gr. de potasse, dissoute dans 450 gr. d'eau. La masse, triturée d'avance, est d'abord noire; elle rougit peu à peu, et, quand elle a atteint la couleur convenable, on la lave à l'eau chaude.

CHLORURES DE MERCURE

1075. Sous-chlorure (Hg^2Cl). — Le sous-chlorure de mercure, appelé aussi *calomel*, *sublimé doux* ou *mercure doux*, s'obtient en chauffant ensemble du sulfate de sous-oxyde de mercure et du chlorure de sodium dans une fiole à fond plat (*fig. 367*), chauffée au bain de sable. Il se produit du sulfate de soude et du sous-chlorure de mercure :



Le chlorure se sublime et se moule sur la partie supérieure de la fiole.

Comme le sulfate employé contient souvent du sulfate d'oxyde (HgO , SO^5), le sublimé obtenu contient du bichlorure qu'il faut enlever en lavant la masse pulvérisée à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'acide sulfhydrique.

On obtient du sous-chlorure plus pur en ajoutant du mercure au mélange du sulfate de sous-oxyde et du sulfate d'oxyde, puis distillant avec du chlorure de sodium, dans un vase dont le col aboutit à un grand récipient : la vapeur se condense, avant de toucher les parois, en poudre impalpable facile à laver (*calomel à la vapeur*).

1076. Propriétés. — Le sous-chlorure de mercure est transparent et incolore. Sa densité est 7,14 ; il cristallise par sublimation en prismes droits à base carrée. La densité de sa vapeur est 8,2. — Il se décompose lentement sous l'influence de la lumière et prend alors une teinte grise.

Le sous-chlorure de mercure est insoluble dans l'eau : aussi prend-il naissance lorsqu'on verse dans un sel de sous-oxyde de mercure de l'acide chlorhydrique, même étendu de 250,000 parties d'eau.

Il se dissout dans 12,000^e d'eau bouillante.

Au contact des chlorures alcalins, à une température peu élevée, il se décompose en mercure et protochlorure soluble ($\text{Hg}^2\text{Cl} = \text{HgCl} + \text{Hg}$).

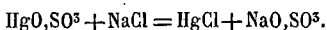
Une réaction semblable peut se produire dans l'estomac, par suite de la présence du sel marin ; c'est pourquoi il faut éviter de prendre du calomel peu de temps après avoir absorbé des aliments salés.

L'acide azotique concentré le transforme en protochlorure et en azotate de protoxyde. L'eau régale ou une dissolution de chlore le transforme complètement en protochlorure.

Le calomel est employé en médecine comme vermifuge et purgatif.

Il forme avec le gaz ammoniac le composé $\text{AzH}^3\text{Hg}^2\text{Cl}$.

1077. Protochlorure de mercure (HgCl). — Le protochlorure de mercure ou *sublimé corrosif* s'obtient en chauffant du sulfate d'oxyde de mercure avec du sel marin et un peu de bioxyde de manganèse :



La réaction peut se faire dans une fiole à fond plat (*fig. 367*) chauffée au bain de sable ; le chlorure se sublime et se moule en masse cristalline

sur la paroi supérieure. Comme les vapeurs du sublimé corrosif sont très-délétères, il faut opérer sous une cheminée qui tire bien.

1078. Propriétés. — Le protochlorure de mercure est un solide incolore. Sa densité est 5,4. Il fond à 265° et se sublime à 295°. La densité de sa vapeur est 9,42. 100^r d'eau en dissolvent 6^r,57 à 10°, ou 53^r,96 à 100°. L'alcool et l'éther le dissolvent mieux.

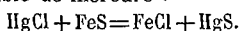
Le protochlorure de mercure est décomposé par l'étain sous l'influence de la chaleur : en chauffant 1 partie d'étain en limaille avec 5 parties de sublimé corrosif, on obtient le bichlorure d'étain.

Le chlorure de mercure donne avec HIO_5 un composé volatil. (M. Ditte.)

Le protochlorure de mercure est un poison qui corrode les muqueuses et amène rapidement la mort. Quelques centigrammes de ce corps, introduits dans l'estomac, occasionnent des vomissements.

Pour combattre les effets du sublimé corrosif, on absorbe de l'albumine ou blanc d'œuf ; il se produit par la combinaison de ce corps avec le protochlorure de mercure un composé insoluble sans action nuisible.

Le protosulfure de fer, récemment précipité, peut aussi être employé comme contre-poison du sublimé corrosif : il se produit du chlorure de fer et du sulfure insoluble de mercure :



Le protochlorure de mercure forme, avec l'oxyde de mercure, un oxychlorure ($5\text{HgO}, \text{HgCl}$) qui cristallise dans le système régulier.

Le chlorure de mercure se combine avec les chlorures alcalins. : le composé $\text{HgCl}, \text{AzH}^4\text{Cl} + \text{HIO}$ (sel Alembroth) cristallise en prismes rhomboïdaux transparents comme $\text{HgCl}, \text{KCl} + \text{HIO}$.

Le composé $2\text{HgCl}, \text{AzH}^4\text{Cl} + \text{HIO}$ est aussi isomorphe de $2\text{HgCl}, \text{KCl} + \text{HIO}$.

Le chlorure de mercure absorbe le gaz ammoniac et donne un chlorure double ($\text{HgCl} + \text{AzHgH}^3\text{Cl}$) insoluble et volatil.

La dissolution ammoniacale donne, avec la dissolution de bichlorure de mercure, un précipité blanc ($\text{AzH}^3\text{Hg}^2\text{Cl}$) qui, sous l'influence de la chaleur, dégage de l'ammoniaque ; il se sublime le composé ($\text{HgCl} + \text{AzHgH}^5\text{Cl}$) déjà indiqué et il reste un chlorure double ($\text{HgCl}, \text{AzHg}^4\text{Cl}$).

1079. Usages. — Le protochlorure de mercure est employé en médecine, mais toujours à très-faible dose. On utilise constamment la propriété qu'il a de rendre imputrescibles les substances organiques : il suffit de plonger pendant quelque temps dans une solution alcoolique de sublimé corrosif les pièces d'anatomie ou les objets d'histoire naturelle que l'on veut conserver. La substance durcit bientôt, et résiste ensuite aux insectes aussi bien qu'aux agents atmosphériques.

1080. Sous-iodure de mercure. — On le prépare en triturant ensemble 127 parties d'iode et 200 parties de mercure, avec un peu d'alcool ; il se produit ainsi une pâte verte, qu'on lave avec de l'alcool bouillant et qu'on sèche. On l'obtient encore en faisant réagir, à équivalents égaux, l'iodure de potassium et un sel de sous-oxyde de mercure.

C'est une poudre verte, qui noircit sous l'influence de la lumière et qui se dédouble en mercure métallique et en proto-iodure de mercure, soit par la chaleur, soit par les iodures ou les chlorures alcalins.

1081. Proto-iodure de mercure. — On l'obtient en mélangeant des dissolutions d'équivalents égaux d'iodure de potassium et de chlorure de mercure (166^{gr} du premier pour 155^{gr},5 du second).

C'est un corps d'un beau rouge, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'iodure de potassium et dans le chlorure de mercure, avec lesquels il forme des composés (2Hgl,Kl ou Hgl,2HgCl).

L'iodure rouge de mercure chauffé devient jaune et fond ensuite en un liquide brun. A une température plus élevée, il se sublime. Les vapeurs incolores d'iodure de mercure, fortement chauffées dans un ballon de verre, présentent un exemple très-net de dissociation : on aperçoit bien la couleur des vapeurs d'iode dans les parties les plus fortement chauffées, mais la coloration disparaît dans les parties moins chaudes, par suite de la recombinaison des vapeurs d'iode et des vapeurs de mercure (II. Sainte-Claire-Deville). Si ces vapeurs rencontrent une paroi froide, elles se condensent en prismes droits à base rhombe de couleur jaune. Ces cristaux et la masse jaune provenant de la solidification de l'iodure fondu deviennent rouges lorsqu'on les touche avec un cristal rouge.

L'iodure de mercure est employé en médecine dans les maladies vénériennes et dans les maladies scrofuleuses.

1082. Cyanure de mercure. — On le prépare en faisant bouillir 2 parties de bleu de Prusse en poudre fine avec 1 partie de protoxyde de mercure et 7 parties d'eau. On filtre la liqueur lorsqu'elle a pris une teinte brune; on la fait ensuite bouillir de nouveau avec un peu d'oxyde de mercure et on filtre la liqueur bouillante qui laisse déposer, en se refroidissant, des prismes droits à base carrée. On peut encore l'obtenir en faisant bouillir une dissolution de cyanoferrure de potassium avec du sulfate de protoxyde de mercure. — Il se produit également par l'action de l'oxyde de mercure sur le cyanure de potassium.

Ce sel est très-soluble dans l'eau chaude, mais très-peu dans l'alcool; il se décompose par la chaleur en mercure et cyanogène.

Le *fulminate de mercure* (2HgO,Cy²O²) s'obtient en traitant le mercure par l'acide azotique et l'alcool.

AZOTATES DE MERCURE

1083. Azotate de sous-oxyde de mercure. — On obtient l'azotate neutre de sous-oxyde de mercure en faisant agir à froid sur le mercure un excès d'acide azotique étendu. Il cristallise en prismes obliques à base rhombe, dont la composition est Hg²O,AzO³+2H₂O.

Il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide azotique

étendu. Lavé longtemps à l'eau froide, il donne un sel basique jaune ($2\text{Hg}^2\text{O}, \text{AzO}^5 + \text{HO}$) (*turbith nitreux*).

1084. Azotate de protoxyde de mercure. — Quand on dissout le mercure dans un excès d'acide azotique bouillant et qu'on évapore la dissolution, il s'en sépare, à la température ordinaire, de gros cristaux d'azotate bibasique ($2\text{HgO}, \text{AzO}^5 + 2\text{HO}$). L'eau mère, refroidie à -15° , dépose de l'azotate neutre ($\text{HgO}, \text{AzO}^5 + 8\text{HO}$) en lamelles rhomboïdales.

Le sel neutre, redissous dans l'eau, abandonne des aiguilles incolores de sel basique ($2\text{HgO}, \text{AzO}^5 + 5\text{HO}$).

L'azotate bibasique ($2\text{HgO}, \text{AzO}^5 + 2\text{HO}$), lavé à l'eau froide, perd de l'acide azotique et se change en azotate tribasique ($3\text{HgO}, \text{AzO}^5 + \text{HO}$).

Si, au lieu d'eau froide, on emploie de l'eau bouillante pour l'épuiser, on obtient une poudre rouge brique d'azotate sexbasique ($6\text{HgO}, \text{AzO}^5$).

Les azotates de mercure sont employés en médecine comme caustiques.

SULFATES DE MERCURE

1085. Sulfate de sous-oxyde ($\text{Hg}^2\text{O}, \text{SO}^5$). — Ce sel s'obtient en versant de l'acide sulfurique dans de l'azotate de sous-oxyde de mercure; il se précipite sous forme d'une poudre cristalline blanche. On peut encore l'obtenir en chauffant l'acide sulfurique concentré avec un grand excès de mercure; il se forme en même temps un peu de sulfate d'oxyde, que l'on sépare facilement, parce que ce dernier est très-soluble.

Le sulfate de sous-oxyde de mercure se dissout dans 500 parties d'eau froide et dans 300 parties d'eau bouillante.

Il est employé dans la préparation du sous-chlorure de mercure ou *calomel* (1075). — On l'emploie dans les piles à courant constant utilisées pour le service des lignes télégraphiques.

1086. Sulfate d'oxyde de mercure (HgO, SO^5). — Le sulfate d'oxyde de mercure s'obtient en chauffant du mercure avec un excès d'acide sulfurique et évaporant jusqu'à ce que la plus grande partie de l'excès d'acide soit dégagée. Pendant cette évaporation, le sulfate de sous-oxyde, qui avait pu prendre naissance en même temps que le sulfate d'oxyde, se trouve ramené à ce dernier état.

Le sulfate neutre HgO, SO^5 mis en contact avec l'eau se décompose en sulfate tribasique $3\text{HgO}, \text{SO}^5$ (*turbith minéral*) et en acide libre, jusqu'à ce que la quantité d'acide libre soit de 67^{gr} par litre, si on opère à 12° . Il n'y a alors en dissolution que du sulfate tribasique. Dès que l'eau contient 67^{gr} d'acide sulfurique par litre, elle dissout le sulfate neutre sans le décomposer (M. Ditte).

Le sulfate de mercure légèrement chauffé dans le gaz acide chlorhydrique absorbe ce gaz avec dégagement de chaleur, et donne un composé $\text{HgCl}, \text{SO}^5\text{HO}$, volatil; cristallisant en belles aiguilles blanches (M. Ditte).

En versant du sulfate d'oxyde de mercure dans de l'ammoniaque caus-

tique, on obtient une liqueur qui, étendue de beaucoup d'eau, donne un précipité blanc de sulfate ammonio-mercurique $(3\text{HgO}, \text{AzH}^2\text{Hg})\text{SO}^5$.

1087. Caractères des sels de mercure. — Les sels neutres de mercure sont incolores ; les sels basiques sont jaunes.

Une lame de zinc ou de cuivre, plongée dans une dissolution d'un sel de mercure, se recouvre d'une tache blanche d'amalgame.

LES SELS DE SOUS-OXYDE donnent avec la potasse et la soude un précipité noir de sous-oxyde de mercure. L'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins y produisent un précipité noir de sous-sulfure.

L'iodure de potassium donne un précipité vert de sous-iodure.

L'acide chlorhydrique et les chlorures donnent un précipité blanc de sous-chlorure insoluble (calomel).

LES SELS DE PROTOXYDE donnent avec la potasse un précipité jaune de protoxyde de mercure ; avec l'iodure de potassium, ils produisent un précipité rouge d'iodure de mercure, soluble dans un excès de réactif.

L'acide sulfhydrique, versé lentement, produit un précipité d'abord blanc qui passe successivement au jaune, au brun, et enfin au noir.

Si l'on avait affaire à un mélange de sels de sous-oxyde et de protoxyde de mercure, on pourrait y constater leur présence en versant d'abord de l'acide chlorhydrique, qui produirait avec le sel de sous-oxyde un précipité blanc de sous-chlorure Hg^2Cl , puis de la potasse, qui donnerait un précipité jaune de protoxyde HgO .

ARGENT (Ag = 108)

1088. État naturel. — L'argent est un des métaux les plus anciennement connus : il se rencontre à l'état natif, et sa belle couleur blanche, son éclat, sa malléabilité, l'ont fait employer dès les temps les plus reculés.

Non-seulement il existe à l'état natif, comme au lac Supérieur, en Amérique, par exemple, mais on le rencontre aussi à l'état de sulfure d'argent AgS (*argyrose*), de sulfure double d'arsenic et d'argent $3\text{AgS}, \text{AsS}^5$ ou de sulfure double d'antimoine et d'argent $3\text{AgS}, \text{SbS}^5$. Il se trouve aussi à l'état de chlorure, de bromure et d'iodure d'argent. Les mines d'argent les plus riches sont celles du Mexique, du Pérou et du Chili dans le Nouveau Monde ; celles de Saxe et de Norvège en Europe.

1089. Métallurgie. — La méthode la plus employée pour extraire l'argent des minerais pauvres est connue sous le nom de méthode de *chloruration* et d'*amalgamation*¹. Elle consiste essentiellement à faire passer tout l'argent à l'état de chlorure, que l'on dissout dans du chlorure de sodium ; on en précipite ensuite l'argent à l'aide d'un autre

¹ Quand le sulfure d'argent est intimement associé à des minerais de cuivre ou de plomb, on traite l'ensemble comme s'il ne contenait que du cuivre ou du plomb ; et ce n'est qu'après l'extraction qu'on sépare l'argent du cuivre ou du plomb argentifères par les procédés que nous avons indiqués à propos de ces métaux (1016 et 1044).

métal plus chlorurable. L'argent pulvérulent agité avec du mercure s'y dissout en formant un amalgame qu'on décompose par la chaleur.

Les moyens de chloruration et d'amalgamation varient avec les conditions de l'exploitation : de là deux procédés complètement distincts.

1090. Procédé de Freiberg. — Le minerai est assez pauvre; il est formé de sulfure d'argent disséminé au milieu de pyrite de fer mêlée d'un peu de pyrite de cuivre; il ne contient guère que 2 à 3 millièmes d'argent. On le soumet d'abord au bocardage, puis on le mêle à $\frac{1}{10}$ de son poids de sel marin, et on le grille dans un fourneau à réverbère où on le remue fréquemment. Les sulfures combustibles s'oxydent; de l'acide sulfureux se dégage, et il se forme des oxydes ainsi que des sulfates; ces derniers, réagissant sur le sel marin, donnent du sulfate de soude et des chlorures métalliques : tout l'argent est ainsi transformé en chlorure d'argent qui se dissout partiellement dans le chlorure de sodium en excès.

Le produit de ce grillage est pulvérisé, et ensuite introduit avec de l'eau et de petites lames de fer dans des tonneaux (fig. 368) qui peuvent

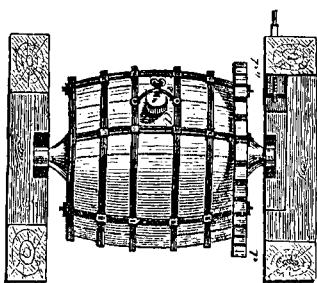


Fig. 368. — Réduction et amalgamation de l'argent.

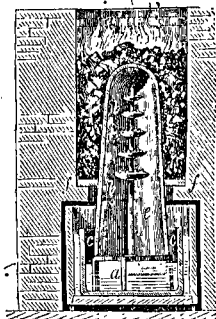


Fig. 369. — Distillation de l'amalgame d'argent.

tourner autour d'un axe horizontal. Pour 100 kilogrammes de matière, on ajoute 50 kilogrammes d'eau et environ 6 kilogrammes de fer. Quand les tonneaux ont tourné pendant une heure, on ajoute 50 kilogrammes de mercure, et on fait tourner de nouveau pendant environ seize heures. Dans la première heure, le fer a ramené à l'état de protochlorure le sesquichlorure de fer produit dans le grillage; dans la suite de l'opération, le fer réagit sur le chlorure d'argent dissous dans l'eau chargée de chlorure de sodium; il donne du protochlorure de fer et de l'argent métallique très-divisé, qui se dissout au fur et à mesure dans le mercure. Un peu de cuivre et de plomb précipités par le fer s'y dissolvent aussi.

L'amalgame recueilli est filtré à travers des sacs de toile qui laissent passer l'excès de mercure; il reste dans les sacs un amalgame solide contenant environ 82 de mercure pour 18 d'argent impur. On le soumet

à la distillation en le plaçant dans des coupes de fer *b, b*, (fig. 369) enfilées sur une tige verticale portée par un trépied *a*. Ce trépied repose au fond d'une cuvette en fonte contenant de l'eau, et refroidie extérieurement par un courant d'eau froide. Une grande cloche en fer *c* recouvre le tout, et plonge également dans la cuvette; on entoure sa partie supérieure de charbon : le mercure distille et va se condenser dans l'eau froide. L'argent qui reste dans les coupes (*argent d'assiettes*) contient environ 28 pour 100 de cuivre et 3 pour 100 d'autres métaux, tels que plomb, antimoine, mercure, etc. On le fond dans un four à réverbère; un courant d'air transforme une partie des métaux étrangers en oxydes qui sont absorbés par la sole poreuse du four; l'argent, ne contenant plus que 25 pour 100 de cuivre, est livré au commerce.

1091. Procédé américain. — Au Mexique et au Chili, la rareté du combustible force à déterminer la plupart des réactions à froid. Le minerai est formé de sulfo-arséniure et de sulfo-antimoniure d'argent mêlé de chlorure d'argent et d'argent natif; le tout disséminé dans de la silice, de l'oxyde de fer et du carbonate de chaux.

On réduit ce minerai en poudre impalpable, puis on le mêle avec 2 à 3 pour 100 de sel marin, et on l'amoncèle sur une aire circulaire pavée de dalles inclinées, ou on le fait piétiner par des mules. Quelques heures après, quand le chlorure de sodium est bien mélangé à la matière, on ajoute environ 1 pour 100 de pyrite de cuivre grillée à l'air (*magistral*), consistant principalement en sulfate de cuivre, et on fait piétiner de nouveau. Il se forme alors du sulfate de soude et du chlorure de cuivre qui, par son action sur le sulfure d'argent, donne du sulfure de cuivre et du chlorure d'argent; ce dernier se dissout dans l'excès de sel marin. On ajoute alors du mercure qui, par le piétinement des mules, s'incorpore à la masse, et, réduisant le chlorure d'argent, donne du chlorure de mercure et de l'amalgame d'argent : le mercure agit donc ici à la fois comme réducteur et comme dissolvant¹. Au bout de quinze jours, le mercure a dissous assez d'argent pour former une masse solide; on fait une seconde addition de mercure, puis une troisième. On continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait employé environ 7 et 8 parties de mercure pour 1 d'argent à extraire. Au bout d'un temps qui varie de un à trois mois, suivant la température, l'opération est terminée; on lave à grande eau : les matières salines et terreuses sont entraînées, l'amalgame reste au fond des vases. On le soumet à la distillation pour en retirer l'argent.

1092. Propriétés physiques. — L'argent est le plus blanc de tous les métaux; c'est celui qui, par le poli, acquiert le plus d'éclat. Sa densité est 10,5. Il est, après l'or, le métal le plus ductile et le plus malléa-

¹ Théoriquement, 100 kilogrammes de mercure devraient suffire pour mettre en liberté 108 kilogrammes d'argent, mais, dans la pratique, la proportion du mercure employée est plus grande, parce qu'une partie du chlorure de cuivre cède la moitié de son chlore au mercure. Le mercure ainsi perdu pourrait être considérable, si on n'avait le soin d'ajouter de la chaux quand on reconnaît qu'il y a excès de magistral.

ble. On peut le réduire en feuilles de $\frac{1}{500}$ de millimètre d'épaisseur. Il est plus mou que le cuivre, mais plus dur que l'or.

L'argent fond vers 1000° et se volatilise à une température plus élevée, en donnant des vapeurs bleues. A l'état liquide, il jouit de la propriété de dissoudre 22 fois son volume d'oxygène. Il ne laisse dégager qu'une partie de ce gaz au moment où il se solidifie. Ce dégagement brusque détermine souvent la projection d'un peu de métal qui forme une espèce de champignon à la surface du bouton métallique; on dit alors que l'argent *roche*. Le gaz resté dissous dans l'argent solide (50° à 200° par kilog.) en est extrait par le vide à la température de 500° à 600° (M. Dumas).

L'argent forme avec le cuivre 2 alliages définis Ag^5Cu^4 fusible à 970° (Levol) et AgCu^2 (Matthiessen) fusible à 947° .

1093. Propriétés chimiques. — L'argent ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire; il se combine directement avec la plupart des métalloïdes à une température plus ou moins élevée ¹.

Il se dissout à froid dans l'acide azotique et donne de l'azotate d'oxyde d'argent avec dégagement de bioxyde d'azote. Il n'agit sur l'acide sulfurique que lorsque celui-ci est concentré et bouillant; il se produit alors du sulfate d'oxyde d'argent avec dégagement d'acide sulfureux.

Il n'attaque l'acide chlorhydrique que vers 550° . Il attaque l'acide bromhydrique à froid.

M. II. Deville a montré qu'il se dissout dans l'acide iodhydrique concentré, en formant de l'iodure avec dégagement d'hydrogène.

Ce métal noircit superficiellement au contact de l'acide sulfhydrique à la température ordinaire; l'attaque est rapide vers 550° (M. Berthelot).

L'argent est sans action sur le nitre et sur les alcalis: aussi se sert-on de creusets et de bassines d'argent pour la préparation de la potasse et de la soude, ainsi que pour l'attaque des silicates par les alcalis.

1094. Usages. — L'argent forme des alliages (**473**) avec le cuivre qui lui donne plus de dureté.

	ARGENT.	CUIVRE.
La vaisselle et les médailles d'argent contiennent.	950	50
Monnaies d'argent (pièces de 5 fr.).	900	100
Monnaies d'argent (pièces de 2 fr., 1 fr., 50 cent., 20 cent.).	855	165
Bijouterie d'argent.	800	200

Comme il serait difficile d'obtenir rigoureusement ces titres par la fusion directe de l'argent et du cuivre, on accorde une tolérance de $\frac{2}{1000}$ au-dessus et au-dessous pour les monnaies et médailles, et une tolérance de $\frac{5}{1000}$ pour la vaisselle, l'argenterie et la bijouterie.

Pour déterminer le titre exact d'un alliage, on a recours à l'un des procédés suivants: la *coupeellation* ou l'*essai par voie humide*.

1095. Essai par coupeellation. — La coupeellation est fondée :

¹ $\text{Ag} + \text{O} = \text{AgO} + 3,500^{\circ}$ $\text{Ag} + \text{Cl} = \text{AgCl} + 29,200^{\circ}$ $\text{Ag} + \text{Br} = \text{AgBr} + 27,700^{\circ}$
 $\text{Ag} + \text{I} = \text{AgI} + 19,700^{\circ}$ $\text{Ag} + \text{Cy} = \text{AgCy} + 27,400^{\circ}$ $\text{Ag} + \text{S} = \text{AgS} + 1,500^{\circ}$.

1° Sur ce que l'argent chauffé et maintenu en fusion ne s'oxyde pas à l'air, tandis que les autres métaux, et notamment le cuivre, s'oxydent à cette température; 2° sur ce que le plomb, en se combinant à l'oxygène de l'air, donne un oxyde (*litharge*) fusible, qui pénètre par imbibition dans les terres poreuses, en dissolvant et entraînant avec lui l'oxyde de cuivre, infusible à la température à laquelle on opère.

FOURNEAU DE COUELLE. — Pour faire une coupellation, on emploie un fourneau à réverbère (*fig. 370*) au milieu duquel se trouve un demi-

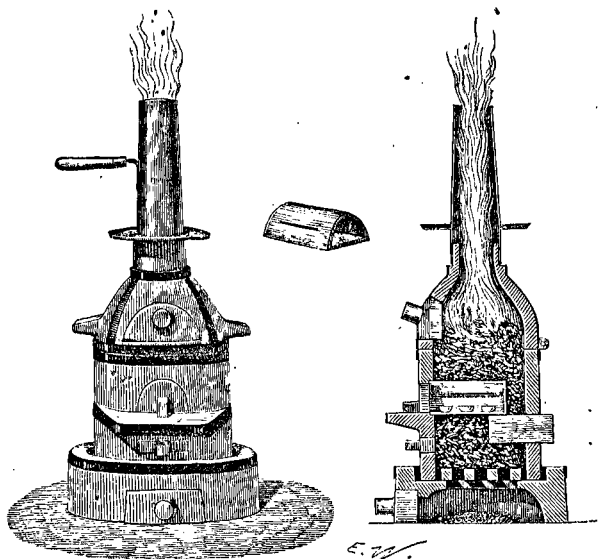


Fig. 370. — Fourneau de coupelle.

cylindre ou *moufle* en terre réfractaire, fermé à l'une de ses extrémités, et présentant sur ses parois des fentes horizontales. L'air du moufle attiré vers le foyer, à travers ces fentes, se renouvelle sans cesse.

MARCHE DE L'OPÉRATION. — Quand le moufle est porté au rouge, on y dépose la *coupelle*, petite capsule épaisse et poreuse, formée avec de la cendre d'os calcinés; puis, dans cette coupelle, on met du plomb. Aussitôt que le plomb est fondu, on y ajoute l'alliage enfermé dans un morceau de papier qui, en se carbonisant, réduit l'oxyde formé à la surface du plomb, et permet à ce métal de se combiner avec l'argent et le cuivre.

L'alliage ternaire fondu se trouve soumis à l'action du courant d'air qui traverse le moufle. Le plomb et le cuivre s'oxydent et forment à la surface du bouton métallique une pellicule mobile, qui se renouvelle au fur et à mesure qu'elle s'infiltré dans la coupelle. Quand l'oxydation du plomb est terminée, la pellicule ne se renouvelant plus diminue d'épais-

seur et présente les colorations des lames minces (*iris*) puis, cette pellicule, se déchirant brusquement, laisse à nu le bouton d'argent métallique qui apparaît très-brillant, grâce à ce que la chaleur dégagée par l'oxydation du plomb et du cuivre a élevé sa température bien au-dessus de celle du moufle; c'est le phénomène de l'*éclair*. Le bouton, revenant à la température du fourneau, cesse bientôt d'être brillant; on rapproche la coupelle de l'ouverture du moufle, pour que le refroidissement soit lent, et, par suite, ne détermine pas de *rochage* (1902). Une fois le bouton solidifié, on le détache de la coupelle et on le pèse. La différence entre son poids et celui de l'alliage donne le cuivre.

Remarque. — La quantité de plomb à employer dépend du titre de l'alliage. On emploie pour 1 gr. d'alliage 5 gr. de plomb, si le titre est 950; 7 gr., si le titre est 900, et 10 gr., si le titre est 800.

La coupellation permet de retirer des traces d'argent du plomb argentifère. Cependant, employée pour essayer un alliage, elle ne donne pas un résultat rigoureusement exact, par suite de la vaporisation d'une faible quantité d'argent ou de la pénétration d'un peu de ce métal dans la coupelle. L'erreur peut

être quelquefois de 3 ou 4 millièmes.

1096. Essai par voie humide. — Gay-Lussac a donné une méthode qui permet d'obtenir le titre d'un alliage à un demi-millième près.

Cette méthode repose sur ce fait, que le chlorure de sodium versé dans une dissolution d'un mélange d'azotate d'oxyde d'argent et d'azotate d'oxyde de cuivre précipite tout l'argent à l'état de chlorure très-dense, laissant une dissolution limpide qui retient tout le cuivre.

LIQUEUR NORMALE. — Avant tout essai, on prépare: 1° une liqueur *normale* contenant, par décilitre, 0^{gr},5417 de chlo-

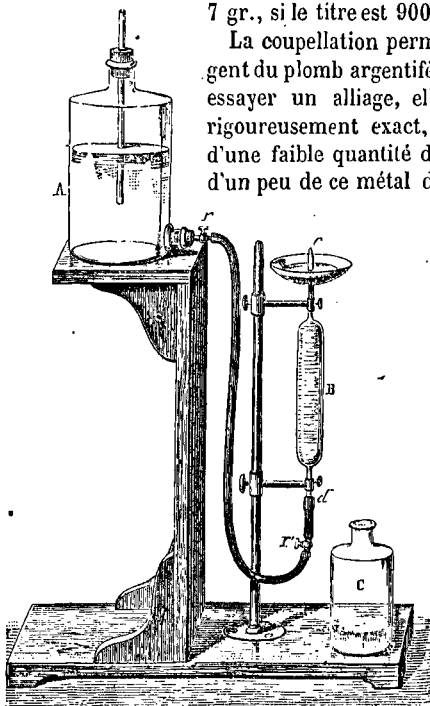


Fig. 371. — Réservoir à liqueur normale avec pipette de 1 décilitre pour l'essai des monnaies d'argent (Pipette de M. Stas).

rure de sodium, quantité susceptible de précipiter un gramme d'argent; 2° une liqueur *décime* qui contient la même quantité de sel marin par litre, de telle sorte que 1^{cc} de cette liqueur précipite un milligramme d'argent.

MARCHE A SUIVRE. — Si l'on veut essayer un alliage, on en prend un poids tel, qu'au titre qu'on lui suppose il contienne un gramme d'argent. Supposons, par exemple, que l'on veut essayer l'alliage d'une pièce de 5 francs. Comme le titre est 900 millièmes, avec tolérance de 2 millièmes, l'alliage ne devra être rejeté que s'il contient moins de 898 millièmes d'argent. Or, s'il en contenait seulement 897 millièmes, il faudrait, pour avoir 1 gramme d'argent, prendre un poids d'alliage x déterminé par la proportion $x : 1^{\text{er}} :: 1000 : 897$, ou $x = \frac{1000}{897} = 1^{\text{er}},1148$. On chauffe au bain-marie ce poids d'alliage dans un flacon contenant un peu d'acide azotique. Puis, quand tout est dissous, on ajoute un décilitre de la liqueur normale contenue en c, d dans la pipette B (pipette de M. Stas). On a exactement rempli celle-ci en la faisant communiquer par un tube en caoutchouc et le robinet r' avec le réservoir A (fig. 571); quand le liquide, après avoir rempli la pipette, sort par l'extrémité c , on bouche celle-ci avec le doigt, on ferme le robinet r' et on détache le caoutchouc de l'extrémité d ; on place alors au-dessous le flacon C qui contient la dissolution de l'alliage, et il suffit de retirer le doigt de c , pour que le contenu de la pipette descende dans le flacon.

On agite le mélange, puis on le laisse reposer. S'il y a encore de l'argent, c'est-à-dire si le titre est supérieur à 897, on le reconnaît en ajoutant à la liqueur éclaircie 1^{er} de la liqueur décime qui précipite un milligramme d'argent, et on recommence jusqu'à ce que 1^{er} nouveau ne produise plus de précipité; on note le nombre de centimètres cubes qui ont produit un précipité; mais, comme le dernier peut n'avoir pas été complètement employé, on admet que la moitié seulement a servi.

Si, par exemple, les deux premiers centimètres cubes ont donné un précipité et que le troisième n'en produise pas, la quantité d'argent de l'alliage sera 1,0015, et le titre $\frac{1,0015}{1,1148} = 0,8983$.

Dans le cas où le premier centimètre cube de la liqueur décime ajouté ne produit rien, c'est que le titre est égal au plus à 897, et l'alliage doit être réjeté. On peut connaître son titre exact avec une liqueur décime d'azotate d'oxyde d'argent contenant 1 gramme d'argent par litre.

Avec les monnaies au titre de 855 millièmes on doit prendre pour l'essai $1^{\text{er}},200$ d'alliage au lieu de $1^{\text{er}},1148$.

OXYDES D'ARGENT

On connaît trois oxydes d'argent : (Ag^2O), (AgO) et (AgO^2).

Le sous-oxyde (Ag^2O) a été obtenu par Wöhler en chauffant à 100° dans un courant de gaz hydrogène le nitrate ou l'oxalate d'argent : le sel percé de l'eau, devient acide et est changé en sel de sous-oxyde; le sous-oxyde en est séparé par la potasse; c'est une poudre noire.

Le bioxyde d'argent (AgO^2) s'obtient en plongeant les conducteurs en

platine d'une pile dans une dissolution concentrée d'azotate d'argent ; il se dépose en octaèdres gris de fer au pôle positif ; de l'argent métallique se dépose au pôle négatif. Le bioxyde d'argent se forme également à la surface de l'argent en contact avec l'ozone. Il se décompose à 110°.

1097. Protoxyde d'argent. — On obtient le protoxyde d'argent à l'état d'hydrate en versant de la potasse dans une dissolution d'azotate d'oxyde d'argent ; il se précipite une poudre d'un brun clair, qu'on lave et qu'on sèche dans le vide. L'eau en dissout $\frac{1}{5000}$ (Bineau) et acquiert une fégère réaction alcaline. On l'obtient anhydre, en poudre noire, quand on lait bouillir du chlorure d'argent avec de la potasse.

C'est une base puissante, qui forme avec les acides des sels parfaitement neutres aux papiers réactifs.

Le protoxyde d'argent est décomposé par la chaleur et la lumière.

Une solution concentrée d'ammoniaque le change en un composé noir pulvérulent, qui détone avec une extrême violence par le moindre contact ou par une élévation de température : c'est l'*argent fulminant*, corps dont on doit toujours éviter la production.

1098. Sulfure d'argent. — Le soufre et l'argent se combinent directement sous l'influence de la chaleur. Le sulfure Ag_2S existe dans la nature en octaèdres réguliers et à l'état de sulfures doubles (**1088**). Sa densité est 7,2. Il se transforme par un grillage modéré en sulfate d'argent ; le protochlorure de cuivre le change en chlorure d'argent, en donnant du sulfure de cuivre.

Le sulfure d'argent se produit encore par l'action de l'acide sulfhydrique sur les sels d'argent, ou sur l'argent métallique, en présence de l'humidité. La vaisselle d'argent noircit au contact prolongé des œufs ou de la moutarde qui contiennent du soufre.

CHLORURE D'ARGENT ($\text{Ag}, \text{Cl} = 143,5$)

1099. État naturel. Préparation. — Le chlorure d'argent se rencontre dans la nature en cubes et en octaèdres réguliers.

On l'obtient en versant de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium dans une dissolution d'azotate d'argent. Le précipité blanc *cailleboté* se rassemble facilement, surtout dans les liqueurs acides.

1100. Propriétés. — Le précipité blanc de chlorure d'argent est insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique. Il se dissout en petite quantité dans l'acide chlorhydrique et dans les chlorures alcalins.

Le chlorure d'argent se dissout très-rapidement dans l'hyposulfite de soude ; cette propriété est utilisée en photographie. Il se dissout également bien dans l'ammoniaque ; la dissolution ammoniacale, abandonnée à l'air, perd peu à peu son gaz, et dépose lentement le chlorure d'argent cristallisé en octaèdres réguliers.

Le chlorure d'argent sec se combine avec le gaz ammoniac. Le composé formé est $3\text{AzH}_3, \text{AgCl}$ à 0°, ou $3\text{AzH}_3, 2\text{AgCl}$ à 25°. La formation de

$5\text{AzH}^5, 2\text{AgCl}$ dégage 34,740 calories; la combinaison $3\text{AzH}^5 2\text{AgCl} + 3\text{AzH}^5$ dégage 28,500 calories (M. Isambert). Cette propriété a été utilisée (201) pour la liquéfaction du gaz ammoniac.

Le chlorure d'argent devient violet sous l'influence de la lumière; il se produit du chlore et du sous-chlorure d'argent Ag^2Cl . En traitant par l'ammoniaque ou l'hypo-sulfite de soude le chlorure d'argent partiellement altéré par la lumière, on dissout le chlorure non décomposé; le sous-chlorure donne du chlorure qui se dissout et de l'argent réduit qui reste.

Le chlorure d'argent fond à 260° en un liquide jaune qui se solidifie en une masse cornée (*argent corné*). Au rouge, il émet des vapeurs sensibles.

Mis en contact avec une lame de zinc ou de fer et de l'eau acidulée dans une capsule de platine, il se décompose peu à peu; au bout de quelque temps tout l'argent se retrouve à l'état pulvérulent.

Quand on chauffe au rouge blanc 100° de chlorure d'argent avec 70° de craie et 5° de charbon, il reste dans le creuset du chlorure de calcium et de l'argent métallique fondu (Gay-Lussac).

On peut encore décomposer le chlorure d'argent par la potasse à l'ébullition; on y ajoute ensuite du sucre; l'argent se réduit à l'état métallique; on le lave et on le fond dans un creuset (Levol).

L'insolubilité du chlorure d'argent est utilisée dans les essais d'argent par voie humide (1096).

Son altérabilité par la lumière le fait employer dans la photographie.

1101. Bromure d'argent. — Le bromure d'argent se produit par l'action d'un bromure alcalin sur l'azotate d'argent; il est blanc, jaunâtre, moins soluble que le chlorure dans l'ammoniaque, soluble dans l'hypo-sulfite de soude. Il existe dans le minerai d'argent du Mexique.

1102. Iodure d'argent. — Il s'obtient, cristallisé en octaèdres réguliers, par l'action de l'acide iodhydrique sur l'argent (H. Sainte-Claire-Deville), ou par l'action d'un iodure alcalin sur l'azotate d'argent: il est alors blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, soluble dans l'hypo-sulfite de soude et dans l'iodure de potassium.

1103. Fluorure d'argent. — Il s'obtient en dissolvant l'oxyde ou le carbonate d'argent dans l'acide fluorhydrique; il est très soluble dans l'eau, tandis que le chlorure est insoluble; c'est l'inverse de ce qui a lieu pour les composés correspondants du calcium.

1104. Cyanure d'argent. — On l'obtient en précipitant une dissolution d'azotate d'argent par l'acide cyanhydrique: il est soluble dans le cyanures alcalins. La chaleur le décompose en argent et en cyanogène.

1105. Sulfate d'argent. — On l'obtient en faisant bouillir de l'argent avec l'acide sulfurique concentré; il se dégage de l'acide sulfureux et il se dépose du sulfate d'argent. Ce sel se dissout dans 200° d'eau froid ou dans 88° d'eau bouillante.

Il se dissout dans l'ammoniaque, et laisse déposer, par évaporation des prismes droits à base carrée qui ont pour formule: $\text{AgO}, \text{SO}^5 + 2\text{AzH}^5$

AZOTATE D'ARGENT (AgO, AzO^3)

1106. Préparation. — On peut obtenir l'azotate d'oxyde d'argent en dissolvant l'argent pur dans l'acide azotique; la liqueur concentrée abandonne par refroidissement des lamelles incolores d'azotate d'argent.

Au lieu d'employer, pour cette préparation, de l'argent pur, on utilise ordinairement l'argent des monnaies, qui contient au moins un dixième de cuivre. En dissolvant ces monnaies dans l'acide azotique, on obtient une liqueur bleue, formée d'azotate d'argent et d'azotate de cuivre. On évapore la dissolution, et on calcine le résidu jusqu'au rouge sombre; à cette température, l'azotate d'oxyde d'argent fond sans se décomposer, tandis que l'azotate d'oxyde de cuivre se décompose en donnant des vapeurs rutilantes qui se dégagent, et de l'oxyde de cuivre insoluble. On maintient la température à peu près constante, jusqu'à ce que les vapeurs rutilantes aient cessé de se dégager. En traitant le résidu par l'eau, on dissout l'azotate d'argent, on filtre pour séparer l'oxyde de cuivre, et on concentre; le sel cristallise par refroidissement.

1107. Propriétés. — L'azotate d'argent cristallise en prismes droits à base rhombe. Il se dissout dans son poids d'eau froide, ou dans la moitié de son poids d'eau bouillante.

Chauffé au rouge sombre, il fond sans se décomposer; au rouge vif, il se décompose en donnant d'abord de l'azotite d'argent; puis, si la température est longtemps maintenue, il dégage de l'azote et de l'oxygène, en laissant pour résidu de l'argent métallique.

L'azotate d'oxyde d'argent fondu, et coulé dans une lingotière cylindrique, se fige en petits cylindres, employés pour cautériser, et connus sous le nom de *Pierre infernale*.

L'azotate d'argent est lentement décomposé par la lumière solaire; les matières organiques le décomposent rapidement: aussi la dissolution de ce sel laisse sur la peau une tache qui noircit très-rapidement. On enlève ces taches en les lavant avec du cyanure de potassium.

L'azotate d'argent sec absorbe le gaz ammoniac, et se transforme en un composé $\text{AgO}, \text{AzO}^3 + 3\text{AzH}^3$. Il se dissout dans l'ammoniaque et donne, par évaporation, un sel cristallisé ayant pour formule: $\text{AgO}, \text{AzO}^3 + 2\text{AzH}^3$.

1108. Applications. — La dissolution d'azotate d'argent est employée en médecine comme caustique; c'est un médicament qu'il faut employer avec de grandes précautions, parce qu'il est très-vénéneux.

La facile décomposition de l'azotate d'argent au contact des matières organiques fait employer sa dissolution pour marquer le linge. Dans ce but, on prépare une liqueur avec 10^{gr} d'azotate d'oxyde d'argent, dissous dans 35^{gr} d'eau, et on y ajoute 5^{gr} de gomme arabique pour la rendre visqueuse¹. Quand on veut marquer le linge avec cette liqueur, on im-

¹ Souvent on ajoute à cette liqueur un peu d'encre de Chine, de façon à mieux voir les caractères au fur et à mesure qu'on les trace.

bibe l'étoffe avec un peu de carbonate de soude, et avec un fer chaud on lui donne de la fermeté et un certain poli. On peut alors ou écrire à l'aide d'une plume, ou imprimer avec un cachet en bois à caractères en relief. Au bout de quelque temps d'exposition au soleil, le sel est décomposé, et les traits, tracés en noir par l'argent réduit, sont ineffaçables par l'eau, le savon et les carbonates alcalins.

1108 bis. Argenture des glaces, procédé Petit-Jean. — L'étamage des glaces au moyen de l'amalgame d'étain est une opération insalubre; les ouvriers qui la pratiquent se mettent difficilement à l'abri de l'action redoutable des vapeurs mercurielles.

Depuis trente ans environ, à la suite des travaux de Liebig, de Dreyton, l'étamage des glaces a été remplacé par l'argenture.

L'opération de l'argenture des glaces est des plus simples. La glace que l'on veut argenter est placée sur une table horizontale en fonte, portant une couverture de laine, et chauffée à 40° environ; on verse successivement sur la glace, préalablement bien nettoyée, deux solutions, l'une d'acide tartrique, l'autre d'azotate d'argent ammoniacal; sous l'influence de la chaleur, l'acide organique réduit le sel métallique, et, au bout de vingt minutes environ, l'argent se dépose sur la glace en couche adhérente, continue et brillante; l'argenture est terminée en une heure environ.

PERFECTIONNEMENT LENOIR. — La glace, une fois argentée, est soumise à l'action d'une dissolution étendue de cyanure double de mercure et de potassium: il se forme un amalgame d'argent blanc et brillant qui adhère fortement au verre.

Pour faciliter l'opération et utiliser tout l'argent, en économisant le cyanure double de mercure et de potassium, M. Lenoir saupoudre la glace, au moment où elle est recouverte de la solution mercurielle, de zinc en poudre très-fine qui précipite le mercure et régularise l'amalgamation; on recouvre ensuite d'un verni.

La glace qui porte cet amalgame d'argent donne des images blanches entièrement comparables à celles qui étaient produites par les glaces étamées.

1108 ter. Argenture par le procédé Foucault. — Pour argenter les miroirs de télescope par le procédé Foucault, M. Ad. Martin prépare les quatre liqueurs suivantes:

- 1° Solution de 40 gr. de nitrate d'argent dans 1 litre d'eau distillée.
- 2° — de 60 gr. d'azotate d'ammoniaque dans 1 litre d'eau.
- 3° — de 100 gr. de potasse pure caustique dans un litre d'eau.
- 4° — de 25 gr. de sucre dans 250 gr. d'eau; intervenir par 10 minutes d'ébullition avec 3 gr. d'ac. tartrique, neutraliser, ajouter 50 gr. d'alcool et étendre à 1/2 litre.

On nettoie le verre avec de l'acide nitrique, puis avec de la potasse et un peu d'alcool; on le lave ensuite avec de l'eau pure et on le plonge dans une bassine où on a versé volumes égaux (15°, par exemple) de chacune des liqueurs; il se forme un dépôt qui est d'abord jaune, et passe ensuite au rose, au brun, au noir, et enfin au blanc d'argent brillant. On polit avec une peau de chamois et du rouge d'Angleterre.

1109. Caractères des sels d'argent. — Les sels d'argent sont incolores quand leur acide est lui-même incolore; ils ont une saveur mé-

tallique désagréable; ils sont décomposés par les matières organiques.

La *potasse* et la *soude* donnent dans les sels d'argent un précipité brun, insoluble dans un excès de réactif. L'*ammoniaque* donne un précipité brun, soluble dans un excès de réactif. L'*acide sulfhydrique* et les sulfures alcalins y produisent un précipité noir.

L'*acide chlorhydrique* et les chlorures solubles y donnent un précipité blanc, dont les propriétés sont caractéristiques (1100). Les phosphates précipitent en jaune du phosphate tribasique d'argent. Les chromates précipitent en rouge du chromate d'argent.

Le fer, le zinc et le cuivre précipitent de ses dissolutions l'argent en poudre grise. Le mercure le précipite et produit un amalgame cristallisé en longues aiguilles (*Arbre de Diane*).

OR (=98,2)

1110. État naturel. — L'or est un des métaux les plus anciennement connus; on l'a utilisé de tout temps, parce qu'il se rencontre à l'état métallique et que les moyens mécaniques suffisent pour l'isoler.

L'or est un des métaux les plus répandus dans la nature. On le rencontre non-seulement à l'état natif, mais aussi en combinaison avec le tellure ou les sulfures d'argent, de plomb ou de cuivre. L'or à l'état natif se présente d'ordinaire sous forme de petites paillettes ou de grains arrondis disséminés, soit dans des sables d'alluvions anciennes, comme en Californie, dans les monts Ourals et en Australie, soit dans les roches ignées dont la désagrégation a produit ces sables d'alluvion. On a trouvé des pépites de 30 kil. et même de 50 kil.

Certaines rivières charrient également de l'or, mais en paillettes tellement fines, qu'il en faut souvent plus de 20 pour former un milligramme. En France, le Rhône, l'Ariège, l'Hérault près de Montpellier, la Garonne près de Toulouse, roulent des sables qui renferment de très petites paillettes d'or. On en trouve dans les argiles.

1111. Extraction. — Le bagage d'un mineur se composait à l'origine d'un pic, d'une pelle, de quelques sébiles de bois et d'une bouteille à mercure. Pour extraire l'or des sables aurifères, on les soumet à un lavage qui entraîne le sable. Ce lavage, qui s'exécutait d'abord dans des sébiles de bois, se fait actuellement dans de longs canaux en planches (*sluices*), dont le fond irrégulier présente des cavités. L'or, par suite de sa grande densité, tombe au fond des sébiles, ou s'arrête dans les cavités.

Lorsqu'il n'est plus mêlé qu'à une très-petite quantité de sable, on l'agite avec environ 6 fois son poids de mercure; l'or se dissout et le sable reste. L'amalgame ainsi obtenu est comprimé dans une peau de chamois de manière à séparer l'excès de mercure qui passe à travers les pores de la peau; il reste un amalgame solide que l'on soumet à l'action de la chaleur dans des appareils distillatoires; le mercure se vaporise et

se condense dans des parties froides des vases; l'or reste comme résidu.

Quand l'or est associé aux minerais de plomb, de cuivre ou d'argent, on traite ces minerais comme pour en extraire uniquement le plomb, le cuivre ou l'argent; l'or est entraîné avec le métal; on l'en sépare ensuite par les moyens qui ont été indiqués à propos de la métallurgie de ces métaux. Quelquefois cependant on a recours au procédé d'amalgamation. On agite le minerai pulvérisé, avec de l'eau, du mercure et des disques de fer, dans des tonneaux qui tournent sur leur axe; les sulfures se divisent dans l'eau et y restent en suspension, tandis que l'or se précipite à l'état de poudre fine et s'unit au mercure.

On emploie, depuis quelques années, un procédé analogue pour extraire l'or des roches quartzieuses en Californie et en Australie. Le minerai en morceaux est introduit avec du mercure, de l'eau et deux boulets de fonte faisant fonction de pilons, dans des bassins auxquels on communique un mouvement de rotation (fig. 372).

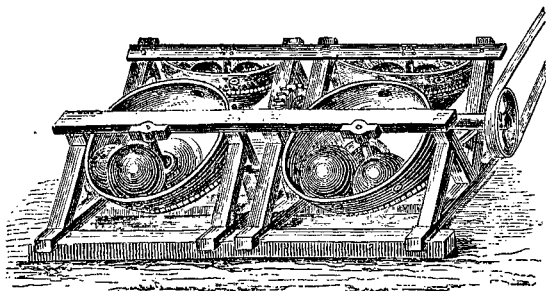


Fig. 372. — Extraction de l'or des roches quartzieuses en Californie.

Par suite des chocs produits par les boulets, la roche se trouve bientôt réduite en poudre impalpable; cette poudre reste en suspension dans l'eau et sort par des ouvertures supérieures, tandis que l'or tombe au fond du bassin. 5 à 6000 kilogrammes de minerai peuvent être broyés, lavés et amalgamés dans une même opération. L'or ainsi obtenu n'est jamais complètement pur, il retient de l'argent ou du cuivre.

1112. Affinage. — Pour affiner l'or, on le fond avec une assez grande quantité d'argent pour avoir un alliage ne contenant pas plus de 20 pour 100 d'or. On coule l'alliage fondu dans de l'eau froide, ce qui le réduit en grenailles; puis on traite la grenaille dans des vases de platine par l'acide sulfurique concentré et bouillant. Il se forme du sulfate d'argent et du sulfate de cuivre qui restent en dissolution; l'or se dépose. On décante la liqueur et on renouvelle deux fois l'acide; l'or pulvérisé est lavé, fondu et coulé en lingots, il peut contenir des traces de platine.

Pour séparer l'argent dans la liqueur contenant les sulfates, on y in-

trouvé des lames de cuivre; l'argent déplacé et remplacé par ce métal se dépose en petits grains cristallins.

Le sulfate de cuivre est mis à cristalliser et livré au commerce.

Ce procédé économique a permis d'extraire l'or des anciennes monnaies d'argent, bien qu'elles n'en contiennent que de 1 à 3 millièmes.

On obtient l'or chimiquement pur en fondant l'or des essais (1116), dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube de porcelaine. Quand celui-ci est rouge, on le fait traverser par un courant de chlore qui enlève les dernières traces de métaux étrangers. On remplace ensuite, avant tout refroidissement, le courant de chlore par un courant d'air.

1113. Propriétés physiques. — L'or est un métal qui paraît d'une belle couleur jaune; il devient rouge pourpre quand on force la lumière à subir plusieurs réflexions à sa surface. Sa densité est 19.5. Il fond à 1200°, et se volatilise à une température plus élevée, en donnant des vapeurs qui sont vertes par transparence et violettes par réflexion.

Il cristallise en octaèdres réguliers.

C'est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux (page 553); on peut le réduire par le battage en feuilles de $\frac{1}{10000}$ de millimètre d'épaisseur. Ces feuilles laissent passer la lumière en la colorant en vert.

1114. Propriétés chimiques. — L'or est inaltérable à l'air à toutes les températures; il n'est pas altéré par l'acide sulfhydrique, ni par les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique isolés.

Beaucoup de métalloïdes sont sans action sur lui. Cependant le phosphore et l'arsenic se combinent avec l'or à une température élevée.

Le chlore et le brome l'attaquent même à froid (expérience avec l'eau de chlore et une feuille d'or)¹.

L'or se dissout à toutes les températures dans le mercure; il peut s'allier avec la plupart des métaux à une température élevée.

1115. Alliages. — Les monnaies et les bijoux d'or sont des alliages.

L'or des monnaies contient $\frac{900}{1000}$ d'or et $\frac{100}{1000}$ de cuivre destiné à augmenter la dureté de l'or et à rendre par suite les empreintes plus difficilement effaçables; il y a pour ces alliages une tolérance de $\frac{2}{1000}$ au-dessus et au-dessous du titre légal.

L'or des médailles renferme $\frac{916}{1000}$ d'or et $\frac{84}{1000}$ de cuivre.

Pour l'or des bijoux, il y a trois titres $\frac{920}{1000}$, $\frac{840}{1000}$ et $\frac{750}{1000}$. C'est le dernier que l'on utilise le plus ordinairement; la tolérance est de $\frac{5}{1000}$.

1116. Essai des alliages d'or. — L'essai des alliages d'or se fait par coupellation. Pour que les résultats soient exacts, on met dans la coupelle chaude 5^{rs} de plomb, puis un morceau de papier contenant 0^{rs},500 de l'alliage avec un poids d'argent au moins triple de celui de l'or, contenu dans l'alliage (1^{er},350 d'argent pour 0^{rs},500 des monnaies d'or). La coupellation se fait ensuite comme à l'ordinaire; à la fin de l'expérience, le bouton

¹ $Au^2 + O^3 = Au^2O^3 - 5,600^\circ$ $Au^2 + Cl^3 = Au^2Cl^3 + 22,800^\circ$ $Au^2 + Br^3 = Au^2Br^3 + 24,100^\circ$

$Au^2 + Cl = Au^2Cl + 5,800^\circ$ $Au^2 + Br = Au^2Br + 5,000^\circ$ $Au^2 + I_2 = Au^2I_2 - 100^\circ$

peut être refroidi sans précaution, car l'alliage d'or et d'argent ne roche pas. Le bouton, passé au laminoir et réduit en lame, doit être recuit contourné en cornet (fig. 573) et introduit dans un matras d'essayeur (fig. 574) avec de l'acide azotique à 22° Baumé. Après 10 minutes d'ébullition, on décante la liqueur et on la remplace par de l'acide azotique marquant 52°. On fait bouillir de nouveau, et tout l'argent se dissout. On décante et on lave à l'eau distillée. Le cornet d'or pur qui reste ne peut être manié; il n'a pas assez de cohésion. Pour lui donner de la solidité, on remplit d'eau le matras, on le recouvre d'un petit creuset renversé et on retourne le tout; le petit cornet descend lentement dans le creuset, on retire le matras, on décante l'eau et on chauffe le creuset au rouge; le cornet d'or peut alors être pris avec des pinces et pesé.



Fig. 573.
Cornet d'or.

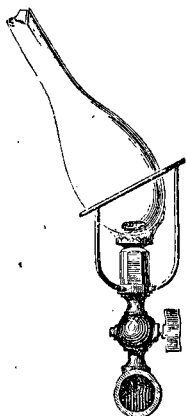


Fig. 574. — Matras d'essayeur chauffé par le gaz.

1117. Essai au touchau. — L'essai des bijoux se fait en frottant l'objet sur une pierre siliceuse noire très-dure, nommée *pierre de touche*. De part et d'autre de la trace métallique, laissée par l'alliage, on fait un trait avec des alliages de composition connue, formant une étoile à 5 branches (fig. 575), de titres différents, puis on passe sur les trois traits un bouchon de verre (fig. 576) imprégné d'un mélange de 98 parties d'acide azotique avec 2,8 d'acide chlorhydrique. Le cuivre se dissout en colorant la liqueur en vert et laisse l'or; d'après la couleur que prend la liqueur acide, et d'après l'épaisseur de la trace d'or qui reste sur la pierre, un essayeur expérimenté peut reconnaître le titre à 1 centième près.

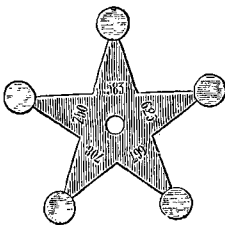


Fig. 575.
Touchau.

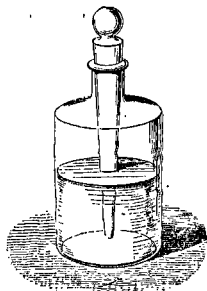


Fig. 576. — Bouchon de verre trempant dans l'eau régale pour essai au touchau.

OXYDES D'OR

1118. Sous-oxyde (Au²O). — On obtient le sous-oxyde d'or en décomposant le protochlorure d'or par la potasse à froid: On l'obtient encore

dans l'action de l'azotate de sous-oxyde de mercure sur le sesquichlorure d'or bien neutre. C'est une poudre d'un violet foncé, insoluble dans l'eau et décomposable à 230°. Il ne se combine pas directement aux acides. MM. Fordos et Gelis ont obtenu un *hyposulfite double* d'or et de soude $3(\text{NaOS}^2\text{O}^2) + \text{Au}^2\text{OS}^2\text{O}^2 + 4\text{HO}$ en traitant par l'alcool une dissolution de sesquichlorure d'or dans l'hyposulfite de soude.

1119. Sesquioxyde d'or (Au^2O^5). — Cet oxyde, appelé aussi acide aurique, s'obtient en décomposant, à la température d'ébullition, le sesquichlorure d'or par le carbonate de soude. La plus grande partie de l'or se précipite à l'état d'hydrate brun ($\text{Au}^2\text{O}^5 + 8\text{HO}$). M. Fremy l'obtient en faisant bouillir le chlorure d'or avec un excès de potasse assez grand pour redissoudre le précipité d'oxychlorure qui se forme d'abord. Quand la liqueur d'abord brune est redevenue jaune, on précipite l'hydrate de sesquioxyde d'or par l'acide sulfurique. Cet hydrate perd son eau facilement; l'oxyde anhydre est noir, il se décompose vers 250°. La lumière le décompose lentement.

L'acide aurique forme avec les bases des aurates. Les aurates alcalins sont seuls solubles; l'aurate de potasse cristallise $\text{KO, Au}^2\text{O}^5 + 6\text{HO}$.

1120. Or fulminant. — Lorsque l'hydrate de sesquioxyde d'or se trouve en présence de l'ammoniaque, il se forme une poudre grise qui a pour formule $2\text{AzH}^5, \text{Au}^2\text{O}^5 + \text{HO}$ (Dumas) et qui détone violemment soit par le choc, soit spontanément; il faut éviter sa production.

1121. Sesquisulfure d'or. — Il s'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution froide de sesquichlorure d'or. C'est un corps brun, soluble dans les sulfures alcalins avec lesquels il forme des sulfures doubles solubles.

1122. Sesquichlorure. — Quand on dissout de l'or dans l'eau régale, on obtient une dissolution qui, abandonnée à l'évaporation lente, donne des cristaux jaunes dont la composition est représentée par la formule $\text{Au}^2\text{Cl}^3 + \text{HCl}$. Si l'on chasse l'excès d'acide, on a une liqueur qui se prend par refroidissement en masse cristalline de sesquichlorure anhydre. Ce sel est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther (*or potable*).

Le sesquichlorure d'or joue le rôle de chlorure acide vis-à-vis des chlorures alcalins. Il forme avec eux des sels solubles bien cristallisés.

Chauffé à 200°, le sesquichlorure laisse dégager du chlore; il reste une poudre jaune pâle, insoluble dans l'eau, qui est le sous-chlorure Au^2Cl . On peut cependant sublimer le sesquichlorure d'or dans un courant de chlore à 300°, ce qui prouve qu'à cette température sa tension de dissociation est inférieure à 760^{mm} (H. Debray).

La dissolution de sesquichlorure d'or est lentement décomposée par la lumière. Le sesquichlorure d'or dissous s'est formé en dégagant seulement 27,500° : aussi la dissolution de ce sel est réduite par le phosphore, l'acide hyposulfureux, l'acide phosphoreux, l'acide arsénieux, l'acide sulfureux et l'acide oxalique; avec précipitation d'or métallique. Le sulfate de pro-

toxyde de fer la réduit de même. C'est en précipitant le chlorure d'or par le sulfate de fer que l'on obtient l'or pulvérulent qui, divisé encore par un broyage avec du miel, est employé pour la dorure sur porcelaine.

1123. Pourpre de Cassius. — Ce composé, découvert en 1685 par Cassius, de Leyde, s'obtient en faisant agir sur une dissolution étendue et neutre de sesquichlorure d'or, soit de la grenaille ou des lames d'étain, soit une dissolution contenant des équivalents égaux de protochlorure et de bichlorure d'étain (**1013 bis**). Il se présente sous forme d'un précipité floconneux pourpre qu'on lave. M. Dumas le regardait comme un stannate double d'étain et d'or ayant pour formule $Au^2O, SnO^2 + SnO, SnO^2 + 4HO$. C'est en réalité une laque, formée de bioxyde d'étain hydraté, coloré par de l'or pulvérulent (M. Debray).

Il est employé dans la peinture sur porcelaine, et pour colorer les verres en rose ou en grenat.

1124. Dorure. — **DORURE AU MERCURE.** — On chauffe les objets pour détruire les matières grasses, puis on les décape en les plongeant dans de l'acide sulfurique étendu : on les lave et on les sèche avec de la sciure de bois. Cela fait, on les frotte d'abord avec une brosse en fils de laiton trempée dans de l'azotate de sous-oxyde de mercure, puis avec une brosse trempée dans un amalgame formé de 1 partie d'or pour 8 de mercure. On chauffe ensuite les pièces de manière à volatiliser le mercure ; l'or reste. Les pièces ainsi préparées sont dépourvues d'éclat ; elles deviennent brillantes par des lavages et brossages convenables. Ce mode de dorure est très-dangereux pour la santé des ouvriers ; la volatilisation du mercure ne doit se faire que dans des fours ayant un très-fort tirage.

DORURE AU TREMPÉ. — Elle consiste à plonger, pendant quelques minutes, le métal à dorer dans une liqueur bouillante contenant du chlorure d'or et du bicarbonate de potasse. Pour préparer ce bain, on dissout l'or dans l'eau régale, puis, après évaporation de l'excès d'acide, on redissout le chlorure d'or, avec 7^p de bicarbonate de potasse, dans 130^p d'eau.

DORURE GALVANIQUE. — Le courant d'une pile permet de recouvrir d'or un objet plongé dans une dissolution de 1 gramme de cyanure d'or et 10 grammes de cyanure de potassium dans 100 grammes d'eau. On chauffe d'abord l'objet en cuivre pour détruire les matières grasses, on le plonge ensuite, encore chaud, dans de l'acide sulfurique étendu, pour dissoudre l'oxyde de cuivre qui peut s'être formé au contact de l'air sous l'influence de la chaleur. Après ce *décapage*, la pièce est soumise au *dérochage*, qui se fait à l'aide d'acide nitrique faible, on la retire et on l'essuie. La pièce ainsi préparée est fixée au pôle négatif de la pile et plongée dans le bain de cyanure. Le pôle positif est formé d'une lame d'or, en sorte qu'au fur et à mesure que l'or de la dissolution se dépose sur la pièce il s'en dissout une quantité équivalente de la lame positive, et le bain conserve une composition à peu près constante.

1125. Caractères des sels d'or. — Les sels d'or donnent, avec

l'acide sulfhydrique, un précipité brun, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque; ils donnent, avec le sulfate de protoxyde de fer, à froid, ou avec l'oxyde oxalique, à l'ébullition, un précipité d'or métallique.

Un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain y détermine un précipité violet de *pourpre de Cassius* (1013 bis et 1123).

PLATINE (Pt)

Équiv. en poids = 99,5.

1126. État naturel. — Le platine a été trouvé d'abord dans les sables aurifères du fleuve Pinto, dans l'Amérique du Sud, où il était connu sous le nom de *platina*, diminutif du mot espagnol *plata* (argent); il a été importé en Europe en 1741. Sa grande densité le fit employer d'abord pour faire des contre-poids. Sa résistance à tous les réactifs et son infusibilité, qui empêchaient de le travailler comme les autres métaux, portaient à penser que ce serait son seul usage. Mais bientôt ces mêmes propriétés si dédaignées le firent apprécier presque au même titre que l'or. Le platine ne se retire plus seulement des rives du Pinto; on en a retrouvé au Brésil, en Colombie, au Mexique, à Saint-Domingue, et plus récemment à Bornéo, et en Sibérie sur le penchant oriental des monts Ours. Il se rencontre toujours avec d'autres métaux lourds, qui forment avec lui un groupe naturel, au milieu de sables provenant de la désagrégation de roches anciennes qui, désagrégées à une époque géologique récente, et entraînés par les alluvions, ont abandonné en chemin les corps plus lourds. La roche, dont la décomposition donne naissance à des sables platinifères, est une serpentine dans l'Oural; au Pérou c'est une syénite traversée par des filons contenant de l'oxyde de fer hydraté, de l'or, du platine, du quartz et de l'argile jaune (M. Boussingault).

Le minerai de platine se compose de grains irréguliers de platine natif, présentant quelquefois des facettes cristallines; ces grains sont mêlés à des paillettes brillantes d'osmiure d'iridium, à du sable, à de l'or, à du fer titané, à du fer ordinaire et à du fer magnétique.

Les grains irréguliers de platine natif contiennent, outre le platine, de l'iridium, du palladium et du fer. Les paillettes d'osmiure d'iridium contiennent du rhodium, du ruthénium, du fer et du cuivre.

1126 bis. Extraction. — Pour extraire le platine de son minerai bien débarrassé du sable par des lavages, on sépare d'abord l'or par le mercure ou par l'eau régale faible qui enlève l'or et le fer; puis on traite par l'eau régale concentrée, qui dissout presque tout le platine avec la plus grande partie du palladium, de l'iridium et un peu de rhodium et d'osmium; l'osmiure d'iridium reste à peu près inattaqué.

La dissolution décantée est évaporée presque à siccité pour chasser l'excès d'eau régale, ainsi que les vapeurs d'acide osmique, et décomposer le bichlorure de palladium en chlore qui se dégage et en protochlorure.

On reprend par l'eau ; la liqueur, traitée par le chlorhydrate d'ammoniaque, donne un précipité jaune rougeâtre de chlorure double de platine et d'ammoniaque, contenant un peu de chlorure double d'iridium et d'ammoniaque. Ce précipité, lavé, séché et calciné au rouge, constitue la mousse de platine ; masse grise spongieuse, qui sert à préparer le platine.

La présence de l'iridium dans le platine du commerce ne nuit pas, elle le rend plus dur et moins attaquant par les réactifs.

Les eaux mères qui ont fourni le précipité sont traitées ultérieurement pour en extraire le palladium (1138).

PLATINE PUR. POUR l'avoir, on fond au rouge le platine du commerce avec 8 p. de plomb. On attaque le culot par l'acide azotique étendu. Il reste de l'iridium et du ruthénium cristallisés (inattaquables par l'eau régale concentrée), et un alliage de plomb, de platine et d'un peu de rhodium. Cet alliage se dissout dans l'eau régale faible ; on précipite le plomb par l'acide sulfurique, puis le platine par le chlorhydrate d'ammoniaque. Le rhodium reste dans l'eau mère (H. Deville et Debray).

Jusque dans ces derniers temps, la mousse, réduite en poudre et délayée avec de l'eau, était fortement comprimée dans un cylindre creux de fer (fig. 577), puis chauffée au rouge blanc et martelée de manière à la réduire en lames (procédé Wollaston).

1127. Fusion du platine. — MM. H. Sainte-Chaire Deville et Debray ont substitué à ce mode d'agrégation long et pénible, le procédé de fusion dans un four en chaux vive.

Le métal est introduit peu à peu dans une coupelle B creusée dans de la chaux vive (fig. 578), et fermée par un couvercle A de même matière. Un chalumeau à gaz de l'éclairage E, alimenté par l'oxygène,

pénètre dans la partie centralé E' de la voûte de cette espèce de four à réverbère. — Le métal, une fois fondu, peut être coulé dans une lingotière en fer, au fond de laquelle on a placé une lame de platine, pour empêcher la fusion du moule au moment de la coulée. — La chaux joue dans ces fours un rôle chimique important ; elle dissout les pro-

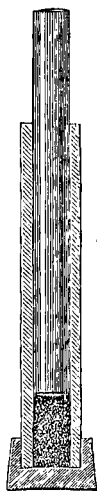


Fig. 577.
Compression de
l'éponge de
platine.

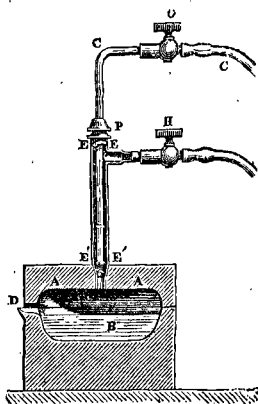


Fig. 578.
Fusion du platine
dans un creuset de chaux vive

duits provenant de l'oxydation des métaux étrangers dont on a intérêt à débarrasser le platine. Ce n'est donc pas une simple fusion qu'éprouve le platine, c'est un affinage, et même un affinage très-complet.

MM. Deville et Debray ont appliqué la même méthode pour révivifier le métal des vieilles capsules, cornues ou creusets de platine hors d'usage. Une simple fusion suffit, tandis qu'on était autrefois obligé de redissoudre le métal dans l'eau régale, et de le soumettre au traitement long et pénible de la voie humide. 60 litres d'oxygène et 120 litres de gaz de l'éclairage suffisent pour fondre 1 kilog. de platine.

La même méthode réussit pour la fusion du ruthénium et de l'iridium, à la condition de remplacer le gaz de l'éclairage par le gaz hydrogène.

La fusion directe du minerai de platine donne un alliage de platine, de rhodium et d'iridium moins attaquable que le platine par l'eau régale.

1128. Propriétés physiques. — Le platine pur est un métal d'un blanc grisâtre, très-mou, très-ductile, très-malléable et très-tenace. La densité du platine fondu est 21,45. شده ذوب شده

Il ne fond qu'aux feux de forge les plus violents, ou à la température du chalumeau à gaz de l'éclairage alimenté par de l'oxygène. Le platine fondu absorbe l'oxygène comme l'argent, et roche par refroidissement.

POROSITÉ DU PLATINE. — Le platine est très-poreux et s'échauffe en condensant les gaz. Cette propriété est remarquable dans la *mousse* ou *éponge* de platine, que l'on obtient par la calcination du chlorure double de platine et d'ammoniaque. — Elle est encore plus grande dans le *noir de platine*, qui se précipite quand on fait bouillir la dissolution de chlorure de platine avec de la potasse et du sucre ou de l'alcool (**1135**). Le *noir de platine* condense 745 fois son volume de gaz hydrogène; il détermine l'oxydation à l'air de l'alcool absolu; souvent la température s'élève assez pour qu'il y ait inflammation. L'éponge de platine, introduite dans une éprouvette pleine d'un mélange de gaz oxygène et hydrogène (**23**), y devient incandescente et détermine la combinaison des deux gaz avec explosion. Un courant d'hydrogène, dirigé dans l'air sur de la mousse de platine (**75**), s'y enflamme également (briquet à l'hydrogène). On remplace aujourd'hui la mousse ou l'éponge de platine par du charbon ou de la ponce platinés, obtenus en calcinant du charbon ou de la ponce qu'on a préalablement fait bouillir avec du bichlorure de platine. Les corps ainsi préparés jouissent des propriétés condensantes de l'éponge de platine elle-même.

Le *platine forgé*, même lorsqu'il a été obtenu par fusion, présente ces propriétés, quoique à un degré moindre. Il ne paraît pas poreux à la température ordinaire; mais à une température élevée il condense les gaz, s'échauffe et détermine la combustion lente des gaz combustibles au contact de l'air. C'est ce que l'on constate de la manière suivante: on suspend, dans un verre (*fig. 379*) contenant un peu d'éther, une spirale de platine préalablement portée au rouge. La spirale reste incandescent

tant qu'il y a de l'air pour brûler la vapeur d'éther. On a utilisé cette propriété du platine dans la lampe des mineurs.

Un tube fait avec du platine fondu se laisse traverser par l'hydrogène, lorsqu'il est chauffé au rouge. [MM. H. Sainte-Claire Deville et L. Troost (73).]

1129. Propriétés chimiques. — Le platine ne s'oxyde à aucune température au contact de l'oxygène ou de l'air. Il se combine directement avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, le bore ou le silicium, ainsi qu'avec les métaux très-fusibles, comme le zinc et le plomb. Il faut tenir compte de ces propriétés quand on emploie des vases de platine dans les laboratoires : ainsi, il faut éviter de chauffer les creusets de platine au contact des charbons, car la silice que contiennent ces derniers est réduite à haute température par le charbon, et le silicium mis en liberté se combine au platine (M. Boussingault); il se produit ainsi un siliciure de platine fusible, et le creuset est percé.

Le platine est sans action sur les acides chlorhydrique et azotique isolés, même à la température de l'ébullition. Il se dissout dans l'eau régale en donnant du bichlorure de platine $PtCl_2$.

L'acide sulfurique, même exempt de produits nitreux, dissout un peu du platine des appareils distillatoires dans lesquels on le concentre (M. Scheurer-Kestner). Le platine est attaqué par le perchlorure de phosphore; il se forme : $2PtCl, PhCl^5$ (M. Schutzenberger).

Le platine, chauffé avec la potasse au contact de l'air, s'oxyde et donne du platinate de potasse KO, PtO^2 . Avec de l'azotate de potasse, il donne le même composé.

Le platine, chauffé avec une dissolution concentrée de cyanure de potassium, donne du cyanure double de platine et de potassium, avec dégagement d'hydrogène (MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray).

1130. Usages. — Le platine est employé dans les laboratoires : on lui donne la forme de creusets, de capsules, de tubes ou de cornues, pour les réactions à produire à des températures très-élevées, ou avec des acides très-énergiques, tels que l'acide fluorhydrique; on en fait aussi des becs de chalumeau. Dans l'industrie, on en fabrique des alambics destinés à la concentration de l'acide sulfurique.

Le platine forme, avec l'oxygène, deux oxydes : un protoxyde PtO , base faible, et un bioxyde PtO^2 qui joue généralement le rôle d'acide.

1131. Protoxyde PtO . — On l'obtient en décomposant le protochlorure de platine par la potasse. C'est un corps noir, décomposable à une température peu élevée, soluble dans la potasse et dans les acides ¹.

1132. Bioxyde de platine PtO^2 . — On l'obtient en faisant bouillir le



Fig. 579. — Lampe sans flamme.

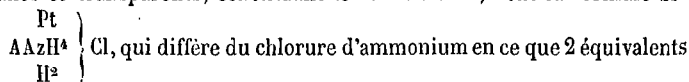
¹ $Pt + O = PtO + 7,500^{\circ}$.

bichlorure de platine avec un excès de potasse; il se forme du chlorure de potassium et du platinate de potasse. On neutralise alors par de l'acide acétique: le bioxyde de platine se précipite à l'état d'hydrate jaune brun (M. Fremy) qui, à une température peu élevée, perd son eau et devient anhydre et noir. Il joue le rôle d'acide vis-à-vis des alcalis.

1133. Protochlorure de platine PtCl. — On le prépare en chauffant à 530° (M. Rivot) du bichlorure de platine sec; il se dégage du chlore et il reste du protochlorure sous forme d'une poudre vert olive, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique en une liqueur brune. Ce chlorure forme, avec le chlorure de potassium et avec le chlorure d'ammonium, des chlorures doubles (*chloroplatinites*) cristallisés.

Lorsqu'on ajoute un excès d'ammoniaque à une dissolution de protochlorure de platine dans l'acide chlorhydrique, il se dépose peu à peu une poudre verte cristalline, qui est le protochlorure de platine ammoniacal ou *sel de Magnus*, et dont la composition peut se représenter par la formule $Az \left\{ \begin{array}{c} Pt \\ H^5 \end{array} \right\} Cl$, qui diffère du chlorure d'ammonium en ce que 1 équiv. de platine remplace un équiv. d'hydrogène de l'ammonium.

Ce corps, traité par l'azotate d'argent, donne un précipité de chlorure d'argent et un azotate $Az \left\{ \begin{array}{c} Pt \\ H^5 \end{array} \right\} O, AzO^3$. Le composé $Az \left\{ \begin{array}{c} Pt \\ H^5 \end{array} \right\} O$ joue le rôle de base vis-à-vis des autres acides. Si on ajoute au protochlorure de platine ammoniacal un excès d'ammoniaque et qu'on porte la liqueur à l'ébullition, il se dissout et donne par refroidissement des cristaux jaunes et transparents, constituant le *sel de Reiset*, dont la formule est



d'hydrogène sont remplacés, l'un par 1 équiv. de platine, l'autre par 1 équiv. d'ammonium. Ce sel, traité par l'azotate d'argent, donne un

précipité de chlorure d'argent et un azotate $Az \left\{ \begin{array}{c} Pt \\ AzH^4 \\ H^2 \end{array} \right\} O, AzO^3$, dont la

base peut saturer également l'acide sulfurique et les autres acides.

Le protochlorure de platine forme avec l'oxyde de carbone trois composés: PtCl.CO — PtCl, CO — PtCl.2CO (M. Schutzenberger).

1134. Bichlorure de platine PtCl². — On prépare le bichlorure de platine en dissolvant le métal dans l'eau régale riche en HCl; on évapore à siccité pour chasser l'excès d'acide, et on reprend par l'eau.

1135. Propriétés. — Le bichlorure de platine est rouge brun, déliquescant, il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé à 330°, le bichlorure se décompose en chlore qui se dégage, et en protochlorure PtCl (**1133**). A une température plus élevée, il se décompose complètement et laisse un résidu de platine métallique.

Le bichlorure de platine forme, avec le chlorure de potassium et avec le chlorhydrate d'ammoniaque, des sels doubles $KCl, PtCl^2$ et $AzH^4Cl, PtCl^2$ très-peu solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'alcool¹. Cette propriété est utilisée dans l'analyse chimique, pour distinguer la potasse de la soude. En effet, le bichlorure de platine détermine dans les sels de potasse un précipité; il ne produit rien dans les sels de soude.

Le bichlorure de platine, bouilli avec du carbonate de soude ou de potasse et du sucre ou de l'alcool, donne un précipité de métal extrêmement divisé (*noir de platine*).

1136. Platino-cyanure de potassium $KCy, PtCy + 3HO$. — Ce corps, que l'on obtient dans l'action du platine sur le cyanure de potassium (**1129**), se prépare en chauffant un mélange intime de platine divisé et de cyanoferrure de potassium. La masse reprise par l'eau abandonne, après concentration, des cristaux de cyano-ferrure de potassium non altéré; mais les eaux mères évaporées donnent de beaux prismes droits à base rhombe, dichroïques, blancs par réflexion et jaunes par transmission. Ils s'effleurissent à l'air et deviennent opaques. La dissolution de ce sel fournit avec diverses dissolutions salines des platino-cyanures peu solubles, qui ne diffèrent du premier que par la substitution de 1 équiv. du métal à 1 équiv. de potassium.

Le platino-cyanure de mercure donne par la calcination : du cyanogène, du mercure et du cyanure de platine pulvérent jaune verdâtre.

1137. Caractères des sels de platine. — Les sels solubles de platine se reconnaissent par l'action du chlorure de potassium, qui donne un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium.

L'acide sulfhydrique y donne un précipité noir, très-incomplètement soluble dans les sulfures alcalins (M. Riban). Le zinc et le fer en précipitent à chaud du platine métallique sous forme de poudre noire.

PALLADIUM

1138. Palladium ($Pd = 53,25$). — PRÉPARATION. Ce métal, découvert en 1803, par Wollaston, s'obtient dans le traitement du minerai de platine. La dissolution d'où l'on a précipité la plus grande partie du platine (**1126**) est acidulée par l'acide chlorhydrique; on en précipite par le fer les métaux (Pt, Ir, Pa, Rh, Ru); on redissout ces métaux dans l'eau régale, on neutralise la liqueur par le carbonate de soude et on en précipite le palladium par le cyanure de mercure. Le cyanure de palladium blanc obtenu n'a besoin que d'être calciné pour donner le *palladium métallique*.

PROPRIÉTÉS. — C'est un métal blanc, très-malléable, dont la densité varie de 11,4 à 12,1, suivant qu'il est plus ou moins écroui.

Chauffé à l'air, il s'oxyde superficiellement et prend une teinte bleue d'acier; l'oxyde formé se décompose à une température plus élevée. Il fond au chalumeau à gaz de l'éclairage et oxygène, plus facilement que le platine.

¹ $KCl + Pt + Cl = KCl, PtCl + 27,600^\circ$ $KBr + Pt + Br = KBr, PtBr + 21,000^\circ$.

$KCl + Pt + Cl^2 = KCl, PtCl^2 + 44,700^\circ$ $KBr + Pt + Br^2 = KBr, PtBr^2 + 39,800^\circ$.

Le palladium absorbe jusqu'à 982 vol. de gaz hydrogène (Graham). Ce métal forme avec l'hydrogène un alliage Pa^2H ($\text{Pa} = 106,5$) (L. Troost et P. Hautefeuille). Cet alliage condense l'hydrogène à la manière du platine.

Par ses propriétés chimiques, ce métal se rapproche de l'argent. Ainsi il est soluble dans l'acide nitrique et donne PdO , AzO^5 . Il se dissout également dans l'eau régale faible et forme un chlorure PdCl déliquescent. Avec l'eau régale très-concentrée, il donne PdCl^2 décomposable par l'eau ou par la chaleur.

La solution du protochlorure donne, par l'ammoniaque, un précipité $\text{Az} \left\{ \begin{array}{l} \text{Pd} \\ \text{H}^5 \end{array} \right\} \text{Cl}$, d'un beau rose clair.

L'iodure de potassium en précipite de l'iodure noir de palladium.

Le cyanure de mercure en précipite le cyanure de palladium blanc jaunâtre.

IRIDIUM. — RUTHÉNIUM. — RHODIUM

1139. Préparation de l'iridium, du ruthénium et du rhodium. — Ces métaux, ainsi que l'osmium, s'extraient de l'osmiure d'iridium, qui reste inaltéré dans l'attaque du minerai de platine par l'eau régale.

On fond cet osmiure d'iridium avec 8 fois son poids de zinc pur dans un creuset en charbon des cornues, puis on élève la température de manière à volatiliser tout le zinc; l'osmiure qui était primitivement très-dur reste sous forme d'éponge facile à réduire en poudre (H. Deville et Debray).

Cet osmiure pulvérulent est chauffé au rouge avec 3 fois son poids de bioxyde de baryum et 1 d'azotate de baryte desséché. La masse pulvérisée est traitée par de l'eau régale à l'ébullition dans une cornue, dont le col aboutit à un récipient contenant de l'ammoniaque, pour neutraliser les vapeurs d'acide osmique qui s'y condensent.

Quand toute odeur d'acide osmique a disparu, on précipite la baryte par l'acide sulfurique et on évapore à sec. On reprend par l'eau chaude et on a une liqueur jaune contenant l'iridium, le rhodium et le ruthénium. En y ajoutant du sel ammoniac, on en précipite le ruthénium et l'iridium avec un peu de rhodium et de platine à l'état de chlorures doubles.

La liqueur retient presque tout le rhodium; il suffit de l'évaporer, de traiter le résidu par un courant de gaz hydrogène à chaud, et de le laver ensuite avec de l'acide azotique ou chlorhydrique pour en séparer le fer et le cuivre. On a ainsi le *rhodium* métallique.

Les chlorures doubles bien lavés sont réduits au rouge par l'hydrogène; ils laissent une éponge métallique. Cette éponge, comme celle fournie par l'eau mère d'où l'on a précipité le palladium (1138), est fondue avec du plomb qui dissout les traces de rhodium et de platine: l'iridium et le ruthénium cristallisent. On dissout le plomb dans l'acide nitrique, le rhodium dans l'acide sulfurique et le platine dans l'eau régale (H. Deville et Debray).

Pour séparer l'iridium du ruthénium, on chauffe ces métaux dans un creuset d'argent avec un mélange de potasse et de nitre. En reprenant par l'eau on dissout le ruthéniate de potasse jaune.

La séparation du ruthénium n'est complète que quand on fait passer lentement un courant de chlore dans une cornue contenant la dissolution de ruthéniate de potasse mêlé d'oxyde d'iridium, jusqu'à ce qu'il ne distille plus trace d'acide hyperruthénique jaune, qui cristallise dans le col de la cornue et dans

le récipient; l'oxyde d'iridium reste. Cet oxyde, réduit par l'hydrogène, donne l'*iridium* pur.

La dissolution d'acide hyperruthénique est saturée par la potasse. On le chauffe légèrement avec de l'alcool: il se précipite du *ruthénium* métallique.

1140. Propriétés de l'iridium ($\text{Ir} = 98,5$). — C'est un métal blanc grisâtre, découvert en 1803 par Tennant. Il a pour densité 22,38; il ne fond qu'au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Il roche comme le platine; il est insoluble dans tous les acides et même dans l'eau régale faible. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur un mélange intime d'iridium et de chlorure de sodium porté au rouge vif (Wöhler), il se transforme en un chlorure double $\text{NaCl} + \text{IrCl}_2$ soluble dans l'eau qu'il colore en rouge foncé.

Chauffé dans l'oxygène, l'iridium s'oxyde; cet oxyde se dissocie à une température élevée: sa tension de dissociation est 5^{mm} à $822^{\circ},8$; $205^{\text{mm}},27$ à $1003^{\circ},3$; $710^{\text{mm}},69$ à 1112° ; 745^{mm} à 1139° (H. Deville et Debray).

L'iridium forme un bioxyde $\text{IrO}_2,2\text{HO}$ bleu indigo, qui, chauffé, devient anhydre et noir. Il existe aussi un sesquioxyde Ir^2O_3 .

1141. Propriétés du ruthénium ($\text{Ru} = 52,16$). — Ce métal, découvert par Clauss en 1843, est analogue à l'étain par ses propriétés chimiques; il s'oxyde facilement au contact de l'air, à une température élevée, et donne l'oxyde RuO_2 isomorphe de SnO_2 (M. Fremy). On connaît encore l'acide ruthénique RuO_5 , et l'acide hyperruthénique RuO_4 . Ces oxydes sont réductibles par la chaleur. La décomposition de l'acide hyperruthénique donne de l'oxygène ozonisé; il détone à 108° (H. Deville et Debray).

Le ruthénium est plus infusible encore que l'iridium. Sa densité est 11,3. Il se dissout dans un mélange de nitre et de potasse.

1142. Propriétés du rhodium ($\text{Rh} = 52,16$). — Ce métal, découvert par Wollaston en 1803, est blanc d'argent, cassant; sa densité est 12,26. Il fond moins facilement que le platine, mais plus facilement que l'iridium.

Le rhodium précipité est insoluble dans l'acide nitrique, il se dissout à l'ébullition dans l'acide sulfurique concentré. La dissolution de sulfate de rhodium évaporée pour chasser l'excès d'acide, puis reprise par l'eau, donne par la soude en excès, de l'oxyde de rhodium, qui, porté à l'ébullition avec de la soude et de l'alcool, fournit du rhodium métallique.

Fortement chauffé, il ne se dissout que dans le bisulfate de potasse au rouge.

Le rhodium chauffé au rouge dans le chlore donne Rh^2Cl^5 . On connaît les oxydes RhO , Rh^2O^3 , RhO^2 et RhO^5 .

OSMIUM

1143. Préparation de l'osmium ($\text{Os} = 99,5$). — Ce corps, découvert par Tennant en 1803, s'obtient à l'état pulvérulent en réduisant l'acide osmique par l'hydrogène. Pour l'obtenir compact, on précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque, à l'ébullition, la dissolution d'acide osmique dans l'ammoniaque obtenue au § 1139. Le sulfure d'osmium séché à l'air libre est introduit humide dans un creuset en charbon des cornues; on chauffe d'abord lentement, puis à haute température (MM. H. Deville et Debray).

PROPRIÉTÉS. — Il se rapproche de l'arsenic par ses propriétés chimiques. Il est moins fusible que l'iridium; sa densité est 22,447 (H. Deville et Debray).

Chauffé au rouge vif dans un courant d'air, il donne de l'acide osmique OsO

volatil, se sublimant en longues aiguilles blanches. Cet acide attaque les yeux et les organes respiratoires ; il faut éviter de le respirer même en petite quantité :

DÉTERMINATION DE LA BASE D'UN SEL

1144. Réactions. — Cette détermination est fondée sur les réactions que l'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins exercent sur les dissolutions alcalines, ainsi que sur les propriétés des sulfures obtenus, les uns étant solubles dans l'eau pure ou acidulée, les autres étant insolubles dans l'eau pure et dans les acides étendus.

L'acide sulfhydrique, versé dans une dissolution saline *acidulée*⁴, précipite le métal, s'il appartient à l'une des trois dernières sections, parce que les sulfures de ces métaux sont insolubles dans l'eau et indécomposables par les acides étendus ; il ne donne pas de précipité, si le métal est de l'une des trois premières sections, parce que les sulfures de ces métaux sont solubles dans l'eau ou dans les acides, même très-étendus ; on a ainsi deux groupes distincts.

1^{er} GROUPE. — Quand on a reconnu que le métal appartient à l'une des trois dernières sections, on traite par un sulfure alcalin le sulfure insoluble obtenu : il se dissout, s'il peut jouer le rôle de *sulfacide* (or, platine, étain) ; il ne se dissout pas, s'il ne peut jouer ce rôle (plomb, cuivre, mercure, argent). — Quelques réactions caractéristiques, indiquées au tableau ci-joint, suffisent alors pour fixer la nature du sel.

2^e GROUPE. — La détermination d'un métal de l'une des trois premières sections se fait aussi facilement ; car, en versant dans la dissolution saline *neutre* un sulfure alcalin, on obtient un précipité, si le métal est un métal terreux ou de la troisième section, tandis qu'on n'a pas de précipité, si c'est un métal alcalin ou alcalino-terreux. — On achèvera la détermination du métal à l'aide des réactions indiquées au tableau ci-joint.

Il est bien entendu que l'on doit vérifier la conclusion à laquelle on arrive, à l'aide des caractères indiqués à propos de chaque métal.

Remarque. — Pour aciduler la liqueur au commencement de l'expérience, on choisit l'acide *chlorhydrique*, qui a l'avantage de dispenser de toute recherche ultérieure, si le sel est à base d'*oxyde de plomb*, de *sous-oxyde* de mercure ou d'*oxyde d'argent*. Dans ces cas, en effet, il se forme un précipité blanc de chlorure.

Si ce précipité est soluble, surtout à chaud ; dans une grande quantité d'eau, c'est un *sel de plomb* ; s'il est insoluble, on le traite par l'ammoniac, qui le dissout, si c'est un *sel d'argent*, et le noircit sans le dissoudre, si c'est un *sel de sous-oxyde de mercure*.

Si la liqueur primitive était déjà acide, on ajouterait de l'acide chlorhydrique dans une petite portion de la liqueur pour y chercher ces oxydes

CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE PREMIER

NATURE DES MATIÈRES ORGANIQUES. — ANALYSE IMMÉDIATE. — ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.
DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT D'UNE MATIÈRE ORGANIQUE.

NATURE DES MATIÈRES ORGANIQUES

1145. Définitions. — On a donné le nom de matières organiques aux nombreux composés que l'on rencontre dans les organes des végétaux et des animaux. Ce nom a été ensuite étendu aux produits artificiels que l'on a pu obtenir en faisant réagir des matières organiques les unes sur les autres, ou sur les matières minérales.

On appelle plus spécialement *substances organiques* celles de ces matières qui sont de véritables espèces chimiques; elles peuvent former des combinaisons cristallines, fondre ou se volatiliser à une température fixe, en un mot, présenter des propriétés physiques bien définies qui les rapprochent des composés minéraux. Tels sont l'alcool, le sucre, l'acide oxalique, la quinine, etc.

Les procédés de la chimie minérale permettent de faire entrer dans les substances organiques soit des métalloïdes, comme le chlore (346), l'arsenic ou le silicium, soit des métaux, comme le zinc (1198), et d'obtenir ainsi un nombre considérable de composés nouveaux.

Enfin, on est parvenu à reproduire, à l'aide d'éléments minéraux, un grand nombre de ces espèces chimiques bien définies qui se trouvent dans les êtres organisés. Ces *synthèses* ont établi que les substances appelées substances organiques, parce qu'on les rencontre dans les organes des êtres vivants, sont, en réalité, des substances minérales, et que les distinctions admises jusqu'ici entre ces deux groupes de substances sont destinées à disparaître.

On réserve le nom de *substances organisées* pour celles qui servent aux fonctions vitales; ce ne sont souvent pas des espèces chimiques, mais des mélanges; elles ne cristallisent jamais et ne peuvent pas, sans s'altérer, passer de l'état solide à l'état liquide, ou de l'état liquide à l'état de vapeur.

1146. Composition. — Les substances végétales ou animales, ainsi

que celles qu'on a pu en faire dériver, renferment du carbone : aussi a-t-on pu dire quelquefois que la chimie organique est l'étude des composés du carbone. Un grand nombre de ces composés ne contiennent, comme l'essence de térébenthine, que du carbone et de l'hydrogène. D'autres, comme l'alcool et le sucre, contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Il en est enfin de quaternaires, comme la quinine ; elles contiennent de l'azote, outre le carbone, l'oxygène ou l'hydrogène.

On peut dire d'une manière générale que les matières organiques naturelles, bien que très-variées, ne contiennent d'ordinaire dans leur plus grand état de complexité que quatre éléments : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Quelquefois, mais rarement, on y trouve du soufre, comme dans l'essence de moutarde, ou du phosphore, comme dans la matière cérébrale.

1147. Analyse immédiate. — Les substances organiques existent rarement isolées dans les organes végétaux ; elles y sont soit combinées, soit mélangées les unes aux autres. Si on veut les analyser ou déterminer leurs propriétés physiques et chimiques, il faut nécessairement les séparer les unes des autres et les obtenir à l'état de pureté. C'est le but que se propose ce que l'on a appelé l'*analyse immédiate*. Cette analyse est très-délicate, elle nécessite l'emploi de procédés et de réactifs qui ne puissent pas altérer les principes immédiats que l'on veut isoler. On y arrive quelquefois par un simple triage mécanique, ou par l'écrasement et la compression, comme pour l'extraction des huiles contenues dans les graines oléagineuses, ou des sucs contenus dans divers végétaux.

L'emploi ménagé de la chaleur permet de séparer les substances inégalement volatiles. L'usage de dissolvants neutres comme l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles essentielles, le sulfure de carbone, permet de séparer les substances résineuses, les corps gras, les matières colorantes. On emploie des bases étendues pour extraire les substances acides, et des acides étendus pour retirer les composés susceptibles de jouer le rôle de base. Nous verrons, à propos de la composition de la farine, un exemple d'analyse immédiate par l'emploi de l'eau.

Pour s'assurer de la pureté des principes immédiats, on peut employer la constance dans la température de fusion ou d'ébullition. La forme cristalline fournit dans beaucoup de cas des renseignements précieux.

Lorsqu'on a acquis la certitude que le corps isolé est une véritable espèce chimique, on procède à son analyse élémentaire.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

1148. Principes de la méthode. — L'analyse élémentaire d'une matière organique a pour but de faire connaître la nature et les proportions relatives des corps simples qui la constituent.

C'est à Lavoisier que l'on doit le principe de la méthode employée en-

core aujourd'hui. Elle consiste à brûler, par l'oxygène, le carbone et l'hydrogène qui passent à l'état d'acide carbonique et de vapeur d'eau. Du poids de ces composés on déduit le poids du carbone et celui de l'hydrogène : on sait, en effet, que 22^{es} d'acide carbonique contiennent 6^{es} de carbone, et que 9^{es} d'eau renferment 1^{er} d'hydrogène. L'oxygène se dose par différence. Quant à l'azote, on le détermine dans une seconde opération, soit à l'état libre, soit à l'état d'ammoniaque.

Cette méthode fut appliquée avec succès en 1810 par Gay-Lussac et Thénard. Au lieu d'effectuer la combustion dans le gaz oxygène, comme le faisait Lavoisier, ils chauffaient la substance avec du chlorate de potasse qui, sous l'influence de la chaleur, dégage de très-grandes quantités d'oxygène. Cette opération ne donne de résultats exacts qu'entre des mains exercées, par suite de la difficulté de modérer la rapidité de la combustion. Aussi Gay-Lussac proposa-t-il bientôt de remplacer le chlorate de potasse par l'oxyde de cuivre, corps facile à préparer et qui, sous un petit volume, contient une assez grande quantité d'oxygène, qu'il cède aux matières organiques pour en transformer les éléments en acide carbonique, eau et azote. La réaction se fait d'ailleurs lentement et à une température assez peu élevée pour qu'on puisse opérer dans des tubes de verre. Ce procédé, modifié et perfectionné par M. Chevreul, par Liebig et par M. Dumas, a beaucoup contribué aux progrès de la chimie.

Comme la combustion des matières azotées exige quelques dispositions

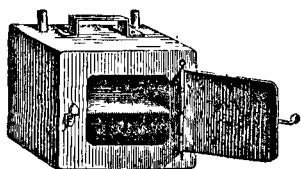


Fig. 380. — Étuve à huile pour dessécher les substances à analyser.

spéciales, nous distinguerons dans l'analyse élémentaire d'une substance organique deux cas : 1° celui d'une matière non azotée ; 2° celui d'une substance azotée. On reconnaît qu'une substance est azotée à ce que, chauffée dans un petit tube de verre, avec un fragment de potasse, elle dégage de l'ammoniaque.

Dans tous les cas, il faut avoir soin de dessécher la matière de manière à la débarrasser de toute eau hygrométrique. On peut faire cette opération, suivant les circonstances, à la température ordinaire dans le vide, ou à une température de 100° et au-dessus ; on emploie alors une étuve à huile



Fig. 381. — Tube entouré de clinquant pour analyse.

(fig. 380) où l'on place la substance à dessécher dans de petites capsules en porcelaine.

1149. Analyse d'une matière non azotée. — La combustion se

fait à l'aide de l'oxyde de cuivre, qui cède facilement son oxygène. Elle s'opère dans un tube en verre peu fusible (fig. 381), qu'on entoure de clinquant pour soutenir ses parois. Ce tube a environ 60 centimètres de longueur et 15 millimètres de diamètre. Au fond du tube en place en *a* de la planure de cuivre oxydée ¹. Dans l'espace *bc* on met la matière à analyser bien pulvérisée, et intimement mélangée avec de l'oxyde de cuivre pur. La partie *cd* est remplie d'un mélange d'oxyde de cuivre pulvérulent et de planure de cuivre oxydée qui offrent une grande surface oxydante sans qu'on ait à craindre l'obstruction que pourrait produire l'oxyde de cuivre pulvérulent, s'il était employé seul.

Le tube ainsi rempli est placé (fig. 382) sur une grille à analyse, et on y adapte immédiatement un système de trois tubes, dont le premier, *jj* rempli de ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, est destiné à absorber la vapeur d'eau; le second, *h*, est un tube de Liebig contenant une dissolution de potasse qui retiendra l'acide carbonique; le troisième, *i* renferme des fragments de potasse caustique destinés à arrêter l'acide carbonique qui aurait pu échapper au tube de Liebig.

L'appareil étant ainsi disposé, on porte au rouge la partie *d*, puis on chauffe peu à peu jusqu'à la partie qui contient la matière organique.

On règle l'opération de manière que le dégagement du gaz se fasse lentement; quand il a cessé complètement, on fait arriver par l'extrémité *a*, que l'on brise, un courant d'oxygène qui brûle les dernières portions de carbone, s'il y en a qui n'aient pas été attaquées, et balaye l'acide carbonique qui se trouve encore dans l'appareil (M. H. Sainte-Claire Deville). Dans ce but, on fait communiquer l'extrémité *a* du tube, à l'aide d'un caoutchouc, avec un gazomètre A, rempli d'oxygène qui se dessèche et se débarrasse de son acide carbonique en passant dans deux tubes *e, f*, remplis, l'un de potasse en morceaux, l'autre d'acide sulfurique concentré. On règle à volonté le courant de gaz oxygène, et on arrête l'opération quand l'oxygène commence à se dégager par l'extrémité opposée.

Les trois tubes sont alors détachés; on avait eu soin de tarer le premier seul, et les deux autres ensemble. L'augmentation du tube *jj* donne le poids de l'eau formée; $\frac{2}{9}$ de cette augmentation de poids est le poids de l'hydrogène. L'augmentation des deux autres tubes *h, i*, fournit le poids de l'acide carbonique; les $\frac{3}{11}$ de ce poids représentent le poids du carbone. Le poids de l'oxygène est ce qu'il faut ajouter à la somme des poids du carbone et de l'hydrogène pour avoir celui de la matière.

Si, par exemple, 500^{milligr} d'une substance ont donné 500^{milligr} d'eau et 733^{milligr} d'acide carbonique, le poids de l'hydrogène sera $\frac{500}{9} = 55\text{milligr}$, le poids du carbone sera $733 \times \frac{3}{11} = 200\text{milligr}$, et par suite le poids de l'oxy-

¹ La planure de cuivre oxydée s'obtient en grillant de la planure de cuivre dans le moufle d'un fourneau. L'oxyde pulvérulent se prépare en calcinant lentement dans un creuset l'azotate d'oxyde de cuivre.

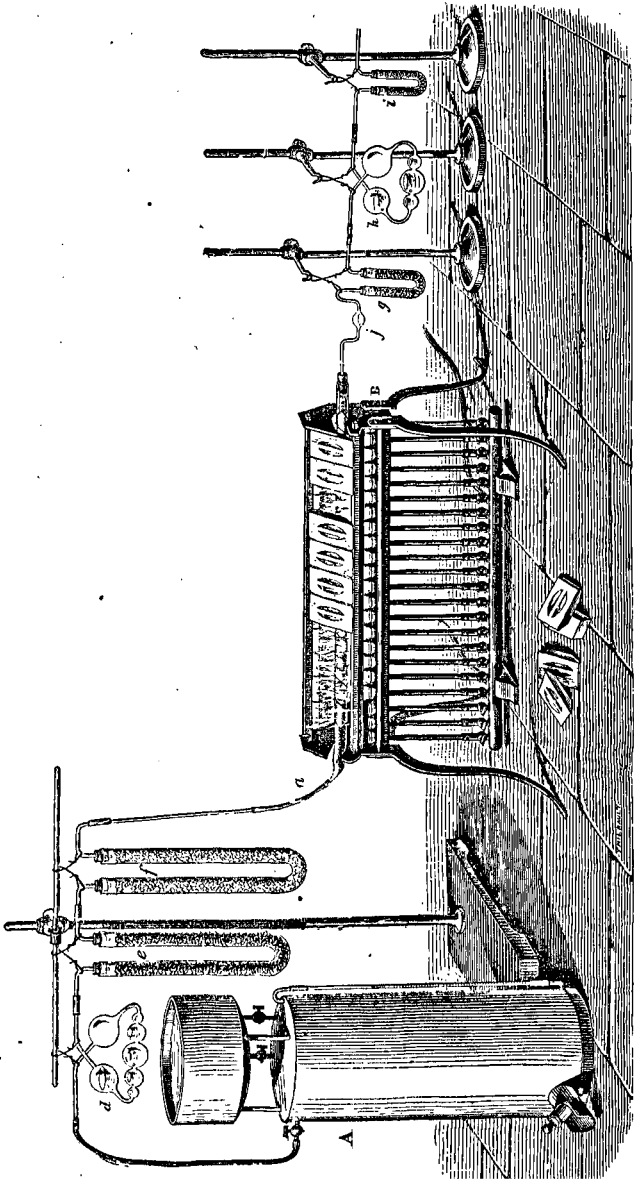


Fig. 582. — Analyse élémentaire d'une substance non azotée.

gène sera la différence entre 500^{millig.} et la somme de ces deux poids, c'est-à-dire 266,7^{millig.}, ce qui donne :

Carbone.	200 millig. ou en centièmes.	40,0
Hydrogène.	33,3 »	6,6
Oxygène.	266,7 »	53,4
	500 milig.	100,0

Lorsque la substance à analyser est liquide, on la met dans une ampoule en verre très-mince, tarée d'avance, et que l'on ferme à ses deux extrémités effilées avant de la peser. Cette ampoule est introduite en *bc* (fig. 383)



Fig. 383. — Tube et ampoule pour analyse des liquides.

comme la matière solide de l'expérience précédente. Quand le tube est rempli, on chauffe toute la partie antérieure *d*, *e*, et l'oxyde de cuivre de l'extrémité *a*, puis on détermine par une élévation brusque de température la rupture de l'ampoule que l'on ne chauffe ensuite que lentement.

1150. Analyse d'une substance azotée. — L'analyse d'une matière azotée exige deux opérations distinctes. — Dans la première, on dose le carbone et l'hydrogène; dans la seconde, on ne dose que l'azote.

La première opération se fait par le procédé que nous venons de décrire, avec cette seule différence qu'on place dans la partie antérieure du tube (qui doit avoir alors au moins 70 c. de long) de la *planure de cuivre* destinée à décomposer les oxydes d'azote qui pourraient se former. Si ces oxydes arrivaient en contact avec la potasse, ils seraient partiellement absorbés et donneraient un poids inexact pour l'acide carbonique.

La seconde opération se fait d'une manière différente, suivant qu'on veut doser l'azote en volume ou en poids.

1° DOSAGE DE L'AZOTE EN VOLUME (Dumas). — Pour doser l'azote en volume, on emploie un tube à combustion *C* (fig. 384) de 1 mètre environ de longueur. Au fond du tube, légèrement étranglé, on met du bioxyde de cuivre, et le mélange de bioxyde avec la matière à analyser; on ajoute de nouvel oxyde de cuivre, et enfin de la planure de cuivre. On adapte à l'extrémité un tube à dégagement qui vient plonger dans une petite cuve à mercure. On fait passer un courant d'acide carbonique, qui balaye l'air contenu dans l'appareil. On met alors sur la cuve une éprouvette pleine de mercure, au sommet de laquelle on fait passer une dissolution de potasse. On procède ensuite à la combustion comme précédemment. L'azote se rassemble sous l'éprouvette, l'acide carbonique est absorbé par la potasse.

Quand la combustion est terminée, on fait de nouveau passer le courant d'acide carbonique, de manière à faire passer dans l'éprouvette l'azote resté dans l'appareil.

On transvase le gaz sur la cuve à eau dans une éprouvette graduée. On note son volume V , et on en déduit son poids P en tenant compte de la température t , de la pression atmosphérique H , et de la force élastique de la vapeur d'eau. Le poids de l'azote est donné par la formule :

$$P = V \times 0^{\text{r}},001257 \times \frac{1}{1 + 0,0367t} \times \frac{H - f}{760}.$$

2° DOSAGE DE L'AZOTE EN POIDS. — Quand la matière azotée ne contient

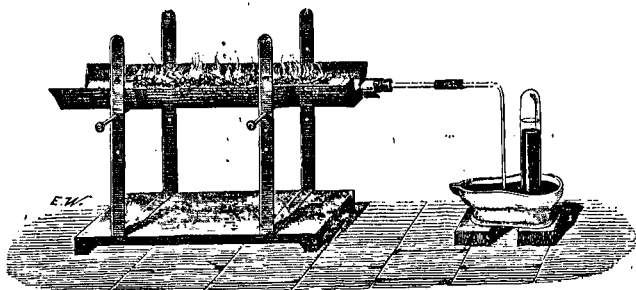


Fig. 384. — Dosage de l'azote en volume.

pas de *produits nitrés*, on peut, en la chauffant avec un alcali, faire passer l'azote à l'état d'ammoniaque et le doser à cet état comme l'ont proposé MM. Will et Warrentrapp. Ce dosage se fait de la manière suivante : on introduit dans le tube à combustion (*fig. 385*) de l'acide oxalique, puis un peu de chaux sodée, et le mélange de la matière avec une nouvelle quantité de chaux sodée ¹; on achève de remplir le tube avec cette dernière substance. A l'extrémité du tube on adapte un appareil à trois boules, dans lequel on a placé une dissolution d'acide sulfurique titré (*M. Péligot*).

On chauffe alors la partie, antérieure du tube en se rapprochant peu à peu de la partie où se trouve la matière à analyser. Dès que celle-ci est chauffée, elle réagit sur l'hydrate de soude, et son azote passe à l'état de gaz ammoniac qui se dégage.

L'acide oxalique, chauffé à la fin de l'opération, donne de l'acide carbonique, retenu par la soude, et de l'hydrogène qui balaye l'ammoniaque.

En cherchant par les procédés alcalimétriques (**667**) le poids d'acide sulfurique resté libre, on connaît le poids de gaz ammoniac qui s'est dégagé, et par suite le poids de l'azote.

En effet, 17 grammes de gaz ammoniac contenant 1 $\frac{1}{4}$ grammes d'azote, les $\frac{14}{17}$ du poids du gaz ammoniac représentent le poids de l'azote.

1151. Dosage du chlore. — Pour doser le chlore d'une matière

¹ On ne peut pas employer seules la potasse ou la soude, parce qu'elles fondraient et perceraient les tubes. La chaux sodée se prépare en éteignant 2 parties de chaux vive dans de l'eau contenant 1 partie de soude caustique, et calcinant le mélange.

organique, on chauffe celle-ci au rouge sombre, avec de la chaux vive bien pure, dans un long tube de verre peu fusible. On plonge ensuite le tube encore chaud dans un grand verre contenant de l'eau. Le tube se

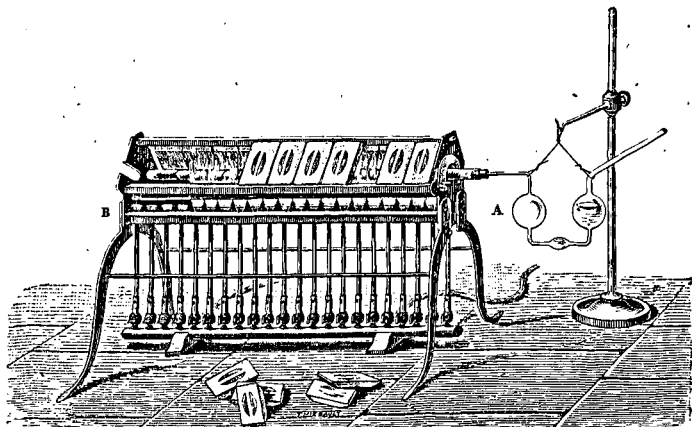


Fig. 585. — Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.

brise, la chaux se délite; on la dissout dans l'acide azotique étendu et on filtre, puis on ajoute de l'azotate d'argent. Il se forme du chlorure d'argent qu'on recueille, qu'on lave et qu'on pèse après l'avoir fondu.

1152. Dosage du soufre. — On le fait passer à l'état d'acide sulfurique que l'on combine avec la baryte. Pour cela on chauffe la matière à 150°; dans un tube scellé, avec de l'acide azotique de densité égale à 1,2; on dissout dans l'eau la matière ainsi chauffée, et on dose dans le liquide l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

1153. Détermination de la formule. — Pour compléter l'analyse d'un corps, il faut fixer sa formule en équivalents.

ACIDE. — Un exemple fera comprendre comment on y arrive:

Supposons qu'on ait soumis à l'analyse 0^{gr},500 d'acide acétique cristallisable, qui donnent 0^{gr},300 d'eau et 0^{gr},733 d'acide carbonique; on en déduit (1149) que la composition en centièmes est : carbone=40,0; hydrogène=6,6; oxygène=53,4.

Les rapports de ces poids au poids de leur équivalent respectif sont entre eux comme les nombres d'équivalents qui entrent dans la substance. $\frac{40}{6}=6,6$; $\frac{6,6}{1}=6,6$; $\frac{53,4}{8}=6,6$, sont les rapports des équivalents; la formule est donc $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6=15$ ou un de ses multiples $\text{C}^n\text{H}^n\text{O}^n=n \times 15$.

Pour trouver la véritable formule et l'équivalent, on combine l'acide avec l'oxyde d'argent, de manière à former un sel neutre anhydre, l'acétate d'argent. En calcinant un poids connu d'acétate d'argent dans un

creuset de porcelaine, on brûle tout le carbone et l'hydrogène; il ne reste que l'argent. On reconnaît ainsi que, pour avoir 108 grammes ou 1 équivalent d'argent, il faut calciner 167 grammes d'acétate. Or le poids de 1 équivalent d'acétate d'argent ne diffère du poids équivalent de l'acide acétique que par la substitution de 1 équivalent, ou 108 grammes d'argent, à 1 équivalent ou 1 gramme d'hydrogène; donc l'équivalent de l'acide acétique sera $167 - 108 + 1 = 60$. Ce nombre étant égal à 4×15 , on voit que la formule de l'acide est $C^4H^4O^4$.

L'équivalent d'un acide bibasique ou tribasique serait le poids qui saturerait deux ou trois équivalents de base.

BASE. — On arrive par une méthode analogue à l'équivalent d'une base; c'est le poids de cette base qui sature un équivalent d'acide monobasique.

SUBSTANCE NEUTRE. — L'équivalent d'une substance neutre, volatile, se fixe à l'aide de sa densité de vapeur. On donne en général aux corps la formule qui correspond à quatre volumes de vapeur, parce qu'on a constaté expérimentalement que l'équivalent de la plupart des matières organiques volatiles correspond à 4 vol. de vapeur. Or, si l'on représente par e le poids équivalent du corps correspondant à 4 volumes, comme l'équivalent 1 de l'hydrogène correspond à 2 volumes, le poids de 4 volumes d'hydrogène sera 2, et, les poids de volumes égaux de gaz étant entre eux comme leurs densités, on aura, en représentant par d la densité trouvée de la substance organique : $\frac{e}{2} = \frac{d}{0,06926}$ ou $e = \frac{d \times 2}{0,06926} = d \times 28,88$.

On aura donc l'équivalent (correspondant à 4 volumes) de la substance, en multipliant sa densité par 28,88.

On prend pour formule probable d'une substance neutre non volatile celle qui rend le mieux compte des réactions que le corps présente.

1154. Isomérie. — L'identité de composition centésimale ne suffit pas pour établir l'identité de propriétés physiques ou chimiques. Ainsi l'essence de térébenthine et l'essence de citron, qui ont des propriétés si différentes, ont même composition centésimale. On appelle *isomères* les substances qui ont ainsi même composition. Parmi les substances isomères, celles qui ont même formule sont appelées *métamères*; telles sont l'acide acétique et le formiate d'éthyle $C^4H^4O^4$; on appelle *polymères* celles dont les formules sont des multiples les unes des autres; tels sont, par exemple, l'acide acétique $C^4H^4O^4$ et la glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$.

1155. Méthodes analytiques. — Dans l'organisme des animaux, les matières complexes élaborées, par les végétaux, ne sont pas toutes ramenées par oxydation à l'état de vapeur d'eau et d'acide carbonique, qui s'éliminent par la respiration; la plus grande partie de ces matières, après avoir été assimilées, subissent des transformations qui les changent généralement en produits de moins en moins complexes. Dans les laboratoires, on ne se contente pas davantage de brûler les matières

organiques à l'aide de corps oxydants de manière à amener leur hydrogène et leur carbone à l'état d'eau et d'acide carbonique ; on transforme les produits complexes, trouvés dans les végétaux, en produits plus simples, tout aussi importants, tant au point de vue de la théorie que de la pratique. C'est ainsi que le sucre $C^{24}H^{32}O^{22}$ mis à bouillir quelques minutes, avec un acide étendu, fixe les éléments de l'eau et donne de la glucose et de la lœvulose $C^{24}H^{32}O^{22} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Ces dernières ont pu être dédoublées en alcool et acide carbonique, $C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^4H^6O^2 + 2C^2O^2$. L'alcool lui-même a donné par l'action de l'acide sulfurique (154) le gaz oléifiant C^4H^4 . Ce dernier fournit au rouge sombre l'acétylène C^2H^2 ; enfin l'acétylène C^2H^2 se décompose au rouge blanc en C^4 et H^2 , c'est-à-dire en ses éléments.

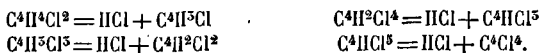
1156. Loi des substitutions. — Parmi les réactifs employés dans la transformation des matières organiques, le chlore est l'un de ceux qui ont conduit aux résultats les plus importants. Nous avons vu (346) qu'en faisant agir le chlore sur la liqueur des Hollandais ou chlorure d'éthylène ($C^4H^4Cl^2$), on peut lui enlever successivement 1, 2, 3, 4 équiv. d'hydrogène, et que chaque équiv. d'hydrogène enlevé est remplacé par un équiv. de chlore. De sorte qu'en définitive on a les réactions :



Dans tous ces corps, les propriétés physiques et chimiques présentent la plus grande analogie ; le point d'ébullition s'élève lentement : ainsi, tandis que $C^4H^4Cl^2$ bout à 82° , 5,



Sous l'influence d'une dissolution alcoolique de potasse, chacun de ces composés perd de l'acide chlorhydrique, et donne un corps qui n'est autre que le gaz oléifiant C^4H^4 , primitivement employé pour la préparation du chlorure d'éthylène $C^4H^4Cl^2$, et dans lequel un ou plusieurs équivalents d'hydrogène ont été remplacés par autant d'équivalents de chlore :

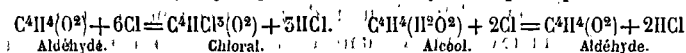


Dans tous ces corps, le chlore a perdu la propriété d'être décelé par son réactif ordinaire, l'azotate d'argent.

M. Dumas a le premier signalé l'importance de ces réactions ; il en a fixé les règles dans la loi suivante, connue sous le nom de *loi des substitutions* : « Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action déshydrogénante du chlore, du brome, de l'iode, etc., pour chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de chlore, de brome, d'iode, etc. »

L'action est la même, soit que le corps contienne de l'oxygène comme l'*aldéhyde*, soit qu'il n'en contienne pas ; à moins cependant que l'oxygène et l'hydrogène ne s'y trouvent à l'état d'eau comme dans l'*alcool*

dans ce dernier cas, l'hydrogène enlevé n'est pas remplacé par du chlore :



1156 bis. Types chimiques. — Le chlore, le brome, l'iode, peuvent être introduits dans un corps organique sans en altérer l'équilibre, sans en modifier la structure, et, en y pénétrant, ils perdent pour ainsi dire leurs propriétés caractéristiques. Si l'on renouvelle plusieurs fois l'action du chlore, du brome ou de l'iode, de manière à enlever des quantités de plus en plus grandes d'hydrogène, les propriétés physiques ou chimiques essentielles du corps primitif se retrouvent dans les dérivés chlorés; elles ne se modifient que lentement, et par degrés, quand on passe du composé fondamental à la série des composés chlorés qui peuvent résulter de sa métamorphose. Cette persistance des propriétés a conduit M. Dumas à la théorie des *types chimiques*.

Un certain nombre de substances peuvent, en effet, être considérées comme de véritables moules, dans lesquels les corps substituants viennent se ranger, en perdant leurs qualités propres, et sans changer la forme et, par suite, les propriétés du moule-type.

C'est ainsi qu'en faisant agir le chlore sur le vinaigre, $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, sous l'influence des rayons solaires, M. Dumas a déplacé 3 équivalents d'hydrogène, les a remplacés par 3 équivalents de chlore, et a obtenu ainsi du vinaigre chloré, $\text{C}^2\text{HCl}^3\text{O}^2$, qui est acide comme le vinaigre ordinaire; il sature la même quantité de base et donne des sels dont les propriétés présentent la plus grande analogie avec les propriétés des sels formés par le vinaigre ordinaire. Ces sels, en présence des alcalis, donnent lieu à des réactions semblables :



Tous les caractères essentiels de l'acide sont donc demeurés intacts. Il était naturel d'exprimer ce fait en disant que le corps primitif et le corps produit appartiennent au même type. Cette théorie a reçu une consécration nouvelle le jour où M. Melens, en substituant inversement l'hydrogène au chlore, a prouvé qu'on pouvait repasser de l'acide trichloracétique à l'acide acétique ordinaire.

1157. Corps homologues. — Grâce à l'emploi de méthodes générales, on a pu arriver à poser les bases d'une classification fondée sur les fonctions chimiques des corps et sur les relations générales qu'un certain nombre d'entre eux présentent les uns avec les autres. C'est ainsi, par exemple, qu'on a pu grouper avec l'éthylène C^2H^4 un certain nombre de carbures, C^6H^6 , C^8H^8 , $\text{C}^{10}\text{H}^{10}$, etc., qui diffèrent les uns des autres par C^2H^2 ; ils ont pour formule générale $\text{C}^{2n}\text{H}^{2n}$. Les corps dans lesquels on trouve une pareille relation ont des propriétés semblables; ils sont dits *homologues*, et leur ensemble constitue ce qu'on appelle une *série homologue*.

Chacun de ces carbures peut d'ailleurs donner naissance à des corps qui présentent de grandes analogies avec les composés formés par les autres. Ainsi l'éthylène, combiné avec 2 équivalents d'oxygène, donne l'aldéhyde, $C^2H^4O^2$; uni à 4 équivalents d'oxygène, il donne l'acide acétique, $C^2H^4O^4$; combiné avec 2 équivalents d'eau, il donne l'alcool $C^2H^4(H^2O^2)$, etc. :



A chaque carbure homologue de l'éthylène correspond un aldéhyde, un acide analogue au vinaigre, et un alcool; tous ces acides sont homologues entre eux; tous ces alcools sont homologues les uns des autres, etc.

1158. Méthodes synthétiques. — Les méthodes analytiques avaient permis de produire un grand nombre de substances organiques au moyen de matières plus complexes; on peut également les reproduire, pour la plupart, en partant des éléments; on sait depuis longtemps reproduire le cyanogène en faisant passer de l'azote sur des charbons imprégnés de potasse; on sait également reproduire l'ammoniaque en partant de l'azote et de l'hydrogène. Ce n'est cependant que dans ces dernières années qu'on a appliqué, d'une manière générale, les méthodes de synthèse à l'étude des composés organiques; et les progrès réalisés dans cette application sont dus surtout aux travaux de M. Berthelot. Les synthèses de matières organiques complexes, au moyen de principes plus simples, avaient successivement ramené le problème général à la formation d'un petit nombre de principes fondamentaux: ainsi la synthèse de l'alcool avait été ramenée à celle de l'éthylène C^2H^4 , celle-ci à la synthèse de l'acétylène C^2H^2 . Restait à reproduire l'acétylène à l'aide des éléments; c'est ce que M. Berthelot a réalisé en faisant passer un courant d'hydrogène dans un ballon de verre, où jaillit, entre deux cônes de charbon, l'arc voltaïque d'une pile de 50 éléments.

Nous avons donc, pour étudier les composés organiques, deux méthodes différentes: 1° la méthode analytique, qui fait dériver la plupart des composés de produits plus complexes; 2° la méthode synthétique, qui part des éléments pour s'élever à des produits plus complexes.

1159. Classification des substances organiques d'après leurs fonctions chimiques. — Les substances organiques peuvent se classer d'après leurs fonctions chimiques en un certain nombre de groupes qui dérivent d'un petit nombre de corps appelés des *alcools*.

1160. Alcools. — Les alcools sont des principes neutres formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, capables de se combiner directement aux acides avec élimination d'eau en formant des composés neutres appelés des *éthers*. Les éthers ainsi formés reproduisent, en fixant de l'eau, l'alcool et l'acide qui leur ont donné naissance.

Aux alcools se rattachent les phénols, qui ont une fonction distincte de celle des alcools proprement dits, mais qui forment, comme eux, des éthers en se combinant aux acides avec élimination d'eau.

CHAPITRE II

ALCOOL ET SES DÉRIVÉS.

ÉTHERS COMPOSÉS : — ACÉTIQUE. — NITRIQUE. — NITREUX. — CYANIQUE. — OXALIQUE.

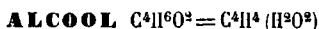
ÉTHERS SIMPLES : — CHLORHYDRIQUE. — BROMHYDRIQUE. —
IODHYDRIQUE. — CYANHYDRIQUE.

ÉTHÉR MIXTES : ÉTHÉR ORDINAIRE. — SULFHYDRIQUE. — ZINC-ÉTHYLE.

PRODUIT DE DÉSHYDRATATION DE L'ALCOOL : ÉTHYLÈNE.

PRODUITS D'OXYDATION : ALDÉHYDE. — ACÉTONE. — ACIDE ACÉTIQUE.

DÉRIVÉS AZOTÉS : ÉTHYLAMINE. — ACÉTANIDE. — ACÉTONITRITE.



Équiv. en poids = 46 Équiv. en vol. = 4 vol.

L'alcool est l'un des corps les plus importants de la chimie organique; il doit cette importance non seulement à ses applications multiples, mais encore à ce fait qu'il est le type d'une classe tout entière de corps auxquels on rattache aujourd'hui soit directement, soit par leurs dérivés, presque tous les composés de la chimie organique.

1161. Origine et extraction de l'alcool. — L'alcool est le produit principal de la fermentation alcoolique, fermentation importante qui, comme nous le verrons plus tard, produit le vin, la bière, le cidre et toutes les boissons fermentées. Dans cette fermentation, l'alcool résulte toujours du dédoublement, sous l'influence de la *levure de bière*, d'un principe sucré, la *glucose*, qui dérive soit du sucre, soit de la cellulose ou des matières amylacées que l'on trouve toutes formées dans les végétaux¹ :



¹ Les liquides fermentés n'ont besoin que d'être soumis à la distillation pour donner l'alcool, qui se sépare par volatilisation de la plus grande partie de l'eau et des autres substances avec lesquelles il se trouvait mélangé.

Une première distillation ne donne pas l'alcool anhydre et pur; il est accompagné d'autres composés qui lui donnent une saveur caractéristique variable avec la nature du liquide qui lui a donné naissance. Pour obtenir l'alcool pur il faut soumettre le produit de la première distillation à une rectification des huiles essentielles qui ont distillé avec lui et qui lui communiquent une odeur désagréable. L'alcool ainsi rectifié n'est pas encore anhydre, il contient de 90 à 95 pour 100 d'alcool pur.

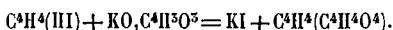
1162. Production de l'alcool par synthèse. — L'alcool, que l'on prépare toujours par la distillation des liqueurs fermentées, peut cependant être obtenu par synthèse en partant des éléments, comme l'a montré M. Berthelot.

En effet, après avoir produit l'acétylène par la combinaison directe du carbone et de l'hydrogène (**1158**) sous l'influence de l'électricité, il a pu combiner l'acétylène et l'hydrogène de manière à obtenir l'éthy-

¹ Nous verrons au chapitre de la fermentation alcoolique qu'il se produit, en même temps que de l'alcool et de l'acide carbonique, une petite quantité de glycérine, d'acide succinique, de cellulose et de matières grasses, aux dépens de la glucose.

lène C^4H^4 . Avec ce corps il a produit l'alcool : 1° en faisant absorber l'éthylène C^4H^4 par l'acide sulfurique¹ et soumettant l'acide éthylsulfurique ainsi produit à l'ébullition, après l'avoir étendu de 10 volumes d'eau.

2° En combinant 4 vol. d'éthylène C^4H^4 avec 4 vol. d'acide iodhydrique, on a l'éther iodhydrique C^4H^4 (III) ; on chauffe ensuite cet éther iodhydrique avec de l'acétate de potasse, ce qui donne de l'iodeure de potassium et de l'éther acétique :



Cet éther acétique traité par une solution de potasse donne de l'alcool C^4H^4 (H^2O^2) et de l'acétate de potasse.

3° C^4H^4 chauffé avec de l'hydrogène fixe 4 vol. de ce corps et donne l'hydrure d'éthylène ou éthane C^4H^4 (H^2). Ce gaz traité par 4 vol. de chlore donne l'éther chlorhydrique C^4H^4 (HCl) + HCl . L'éther chlorhydrique traité comme l'éther iodhydrique donne en définitive C^4H^4 (H^2O^2), qui ne diffère de C^4H^4 (H^2) que par la substitution de 4 vol. de vapeur d'eau à 4 vol. d'hydrogène².

1163. Préparation de l'alcool absolu. — Pour obtenir l'alcool anhydre (alcool absolu), on met de l'alcool ordinaire dans un grand flacon avec de la chaux vive pulvérulente, obtenue en calcinant de la chaux éteinte, et on l'y laisse en digestion pendant 24 heures. On distille ensuite au bain-marie, et, en recommençant une deuxième fois, on obtient l'alcool à peu près absolu. Si l'on veut en retirer les dernières traces d'eau, on l'agite avec de la baryte caustique ; il se forme de l'hydrate de baryte insoluble dans l'alcool, et ensuite une combinaison soluble d'alcool et de baryte (*alcoolate de baryte*). Le liquide décanté est soumis à la distillation, qui se fait avec une très-grande régularité.

1164. Propriétés physiques. — L'alcool pur ou absolu est un liquide incolore, très fluide, d'une odeur agréable, d'une saveur caustique et brûlante. Sa densité est 0,794 à la température de 15°, et 0,809 à 0°. Celle de sa vapeur est 1,589. Elle correspond à 4 vol. Il bout à 78°,4.

On n'a pas encore pu le solidifier ; il devient visqueux dans un mélange de protoxyde d'azote liquide et d'acide carbonique solide à -100° .

L'alcool est un dissolvant précieux des résines et des corps gras. Il dissout de petites quantités de phosphore et de grandes quantités d'iode.

Un certain nombre de gaz sont plus solubles dans l'alcool que dans l'eau ; tels sont : l'acide carbonique, le cyanogène, le protocarbure et le bicarbure d'hydrogène. — Les hydrates de potasse et de soude se dissolvent dans l'alcool, ainsi que plusieurs chlorures et quelques azotates.

¹ On introduit un peu d'acide sulfurique concentré dans un flacon plein d'éthylène et on agite pendant 3/4 d'heure ; l'absorption est alors complète. 1 litre d'éthylène peut être absorbé ainsi par 40^{es} d'acide sulfurique monohydraté.

² $C^4H^4 + H^2 = C^4H^4(H^2) + 18,160^\circ$ $C^4H^4 + HCl = C^4H^4(HCl) + 23,300^\circ$ $C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^4$

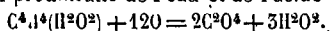
L'alcool coagule l'albumine et la gélatine: de là l'emploi de ces substances pour le collage du vin, de la bière, etc.

L'alcool agit sur l'économie animale comme un caustique énergique; il coagule l'albumine du sang; injecté dans les veines, il cause la mort. L'absorption d'alcool étendu (eau-de-vie) produit sur l'homme à jeun une surexcitation momentanée, suivie d'un refroidissement rapide.

1165. Propriétés chimiques. — ACTION DE LA CHALEUR. La chaleur décompose l'alcool. Les vapeurs de ce liquide, passant à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, se décomposent d'abord partie en H^2O^2 et C^4H^4 , partie en $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$ et H^2 ; mais $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$ se décomposant lui-même donne $\text{C}^2\text{H}^4 + \text{C}^2\text{O}^2$, tandis que C^4H^4 donnera $\text{C}^4\text{H}^2 + \text{H}^2$ et tous les produits qui résultent de l'action de la chaleur sur C^4H^2 et sur C^2H^4 en présence de H , de sorte qu'on a finalement : eau, oxyde de carbone, hydrogène, gaz des marais, gaz oléfiant, acétylène, avec dépôt de charbon et production de naphthaline, de benzine et d'acide phénique.

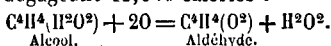
ACTION DES CORPS AVIDES D'EAU. Les corps qui dégagent beaucoup de chaleur en se combinant avec l'eau peuvent enlever H^2O^2 à l'alcool et donner de l'éthylène C^2H^4 ; c'est ce qu'a produit l'acide sulfurique à la température de 160° (154).

1166. Action de l'oxygène. — L'alcool brûle à l'air avec une flamme bleuâtre, en produisant de l'eau et de l'acide carbonique :



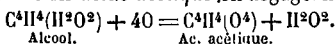
Un mélange d'alcool et d'oxygène ou d'air s'enflamme avec explosion en présence d'une bougie ou d'une étincelle électrique.

ALDÉHYDE. — Soumis à des actions oxydantes lentes, l'alcool perd 2 équivalents d'oxygène et se transforme en *aldéhyde* (alcool déshydrogéné) et en eau en dégageant 41,000 calories :



C'est ce que produit : l'action de l'air en présence du noir de platine, ou l'action de l'acide azotique faible, ou celle du chlore étendu d'eau à froid, ou enfin celle de l'acide sulfurique avec du bioxyde de manganèse.

Ac. ACÉTIQUE. — Si l'action oxydante se prolonge, ou si elle est plus énergique, 4 volumes d'oxygène remplacent 4 volumes de vapeur d'eau, et l'alcool se transforme en *acide acétique* en dégageant 111,000 calories :

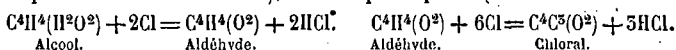


Il se produit aussi des traces d'éther acétique et d'acétal (1212).

On constate facilement ces actions en laissant tomber goutte à goutte de l'alcool pur sur du noir de platine, placé sur une assiette, et recouvert d'une grande cloche de verre tubulée (fig. 386); il se condense sur les parois de la cloche des vapeurs acides qui sont un mélange d'aldéhyde et d'acide acétique.

L'acide chromique sur lequel on verse de l'alcool absolu en détermine oxydation avec incandescence.

CHLORE. — Le chlore attaque l'alcool avec énergie ; il peut même y avoir inflammation sous l'influence des rayons solaires. Quand la réaction est plus lente, il se forme de l'aldéhyde, de l'acétal (1212), puis des produits de substitution), dont le principal est le *chloral* $C^4HCl^5O^2$:



SODIUM. — Un fragment de sodium projeté sur l'alcool absolu fond, tournoie à la surface du liquide et s'y dissout en dégageant de l'hydrogène. Le composé qui prend naissance (*alcool sodé* ou *alcoolate de soude* ou *éthylate de soude*) cristallise par le refroidissement ; il représente de l'alcool dont un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent du métal alcalin $C^4H^4(H^2O^2) + Na = C^4H^4(NaHO^2) + H$. Ce corps au contact de l'eau redonne de l'alcool et un hydrate alcalin.



Fig. 386. — Oxydation de l'alcool par le noir de platine.

1167. Action de l'eau. — L'alcool absolu est très avide d'eau ; la combinaison de ces deux corps se fait avec dégagement de chaleur. La neige mêlée avec l'alcool fond rapidement. L'absorption de chaleur qui résulte de la fusion de cette neige détermine un abaissement de température qui peut aller jusqu'à -57° .

La combinaison de l'alcool avec l'eau se produit toujours avec contraction de volume. La contraction est maximum quand les proportions sont de 52,3 vol. d'alcool avec 47,7 vol. d'eau à 15° . Il en résulte 96,35 vol. d'alcool aqueux au lieu de 100 vol. Ces proportions correspondent à la formule : $C^4H^6O^2 + 3H^2O^2$.

L'alcool exposé à l'air humide en absorbe la vapeur d'eau. Il s'empare de l'eau de cristallisation d'un certain nombre de sels.

Les carbonates de potasse et de soude sont insolubles dans l'alcool ; c'est sur cette propriété qu'est fondée la purification de la potasse caustique (643). On peut aussi se servir de cette propriété pour reconnaître la présence de très petites quantités d'alcool dans une liqueur ; il suffit d'y ajouter, dans un tube fermé par un bout, du carbonate de potasse cristallisé, jusqu'à ce qu'il ne s'en dissolve plus : l'alcool se rassemble à la partie supérieure du liquide. On reconnaît ainsi 1 à 2 p. 100 d'alcool.

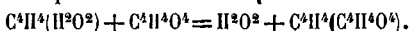
Les bases hydratées agissent sur l'alcool, avec l'aide de la chaleur, comme des corps oxydants : ainsi les vapeurs d'alcool, en passant sur l'hydrate de potasse, donnent de l'acétate de potasse et du gaz hydrogène.

L'alcool dissout l'acide borique en formant une combinaison qui brûle avec une flamme verte.

Certains sels, dissous dans l'alcool, cristallisent en retenant en combinaison de l'alcool : tel est le chlorure de calcium, qui donne $CaCl + 2C^4H^6O^2$, et l'azotate de magnésie, qui donne le composé $(MgO, AzO^3 + 5C^4H^6O^2)$.

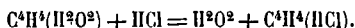
1168. Action des acides. — Les acides exercent sur l'alcool des actions remarquables, sur lesquelles nous devons insister.

1169. Action des oxacides. — Les oxacides minéraux ou organiques monobasiques, en réagissant sur l'alcool, donnent un corps neutre appelé *éther composé*, résultant de la combinaison de l'acide et de l'alcool avec élimination de quatre volumes de vapeur d'eau :



Les acides bibasiques, comme l'acide sulfurique, peuvent agir sur un ou deux équivalents d'alcool et donner un éther acide ou un éther neutre. Les acides tribasiques, comme l'acide phosphorique, peuvent donner un éther neutre et deux éthers acides en agissant sur trois, deux ou un équivalent d'alcool.

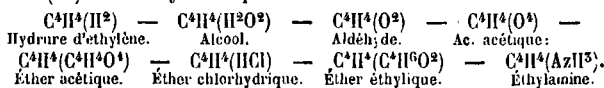
1170. Action des hydracides. — Les hydracides, en réagissant sur l'alcool, donnent de l'eau et un *éther simple* qui résulte de la combinaison de l'alcool et de 4 vol. de vapeur de l'acide avec élimination de 4 vol. de vapeur d'eau :



1171. Éthers mixtes. — Si dans l'alcool $C^4H^4(H^2O^2)$ on remplace les 4 vol. de vapeur d'eau par 4 vol. d'alcool ordinaire ou d'un autre alcool, on a un éther mixte. L'*éther ordinaire* ou éther éthylique $C^4H^4(C^4H^6O^2)$ en est un exemple.

1172. Ammoniaques composées. — Si au lieu de remplacer dans l'alcool H^2O^2 par un acide ou par un alcool, on y remplace les 4 vol. de vapeur d'eau par 4 vol. d'ammoniaque, on a une *ammoniaque composée*, l'*éthylamine* $C^4H^4(AzH^3)$.

Tous les dérivés de l'alcool peuvent se déduire de l'hydrure d'éthylène $C^4H^4(H^2)$ formé synthétiquement :



1173. Usages de l'alcool. — L'alcool pur (alcool bon goût) est employé pour le vinage des vins ou pour préparer diverses liqueurs, et pour conserver des fruits. La pharmacie en emploie beaucoup pour ses alcoolats, ses teintures ; la parfumerie s'en sert pour faire l'eau de Cologne, l'eau de lavande, etc. Dans les laboratoires, il sert à la préparation des éthers. Il entre dans la préparation du collodion pour les chirurgiens et les photographes.

L'alcool mauvais goût est employé pour former des vernis. On l'emploie dans les laboratoires comme dissolvant ou comme combustible dans les lampes. Il sert à purifier la potasse et pour conserver les pièces anatomiques. On en emploie de grandes quantités pour la préparation des couleurs artificielles dérivées des carbures de goudron de houille.

1174. Eau-de-vie. — Les vins sont, en général, consommés en nature surtout depuis qu'on sait leur donner, par le chauffage, la propriété de se conserver. Cependant on soumet avec avantage à la distillation les vins de qualité inférieure et ceux qui, par suite de vendanges abondantes, n'ont qu'un prix

peu élevé. On obtient ainsi un produit qui a une plus grande valeur sous un plus petit volume.

L'habitude de distiller (*brûler*) le vin était déjà connue au huitième siècle, et le produit s'appelait *eau-ardente*, *eau-de-vie*. La distillation à feu nu dans un alambic donne une eau-de-vie faible dont on augmente la force par une nouvelle distillation appelée rectification.

On donne le nom d'*eau-de-vie* au produit de la distillation des liqueurs alcooliques, lorsque ce produit contient moins de 50 pour 100 d'alcool, c'est-à-dire à peu près autant ou plus d'eau que d'alcool; il prend le nom d'*esprit* quand il contient 60 à 90 pour 100 d'alcool. On l'appelle *alcool* quand il renferme 90 pour 100 au moins d'alcool.

NATURE DU LIQUIDE.	GENOMÈTRE	ALCOOMÈTRE
	DE CARTIER.	CENTÉSIMAL.
Eau-de-vie faible.	16°	59°,7
Eau-de-vie (preuve de Hollande) . .	19°	50°,1
Eau-de-vie très-forte.	22°	59°,2
Esprit, trois-six (alcool ordinaire). .	33°	83°,9
Alcool à 40°.	40°	93°,9
Alcool absolu	44°,2	100,0

La valeur vénale d'un alcool ou d'un esprit dépend surtout de la quantité relative d'alcool qu'il contient. Cette richesse en alcool se détermine à l'aide de l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac. Le prix d'une eau-de-vie dépend moins de sa teneur en alcool que de son ancienneté et de la nature du liquide qui l'a produite. Les meilleures eaux-de-vie sont extraites des vins blancs, fermentés sans la pellicule du raisin et sans la rafle, qui communiquent aux produits le goût d'une huile âcre contenue dans leurs cellules.

Telles sont les eaux-de-vie de Cognac qui, provenant de la distillation d'un vin très médiocre, sont cependant d'une qualité qui les fait rechercher dans le monde entier.

Les eaux-de-vie d'Armagnac (départements des Landes, du Gers et du Lot-et-Garonne) sont encore estimées à défaut des premières.

L'Aude, l'Ilérault et le Gard fournissent des esprits.

On prépare en Normandie de l'eau-de-vie de cidre et en Bourgogne de l'eau-de-vie de marc obtenue en humectant d'eau le marc du raisin pressé, abandonnant ensuite à la fermentation et distillant.

Les divers pays produisent des eaux-de-vie qui portent leur cachet d'origine.

NOM DU LIQUIDE.	MATIÈRES PREMIÈRES.	PAYS D'ORIGINE.
Eau-de-vie.	Vin.	France et midi de l'Europe.
Eau-de-vie de cidre.	Cidre.	Normandie.
— de marc.	Marc du raisin.	Bourgogne.
— de grains.	Graines de céréales sacchariflées et fermentées.	France et nord de l'Europe.
— de fécule.	Pommes de terre.	—
— de betterave.	Betterave.	—
Genièvre.	Bière ou grains avec baies de genièvre.	—
Whisky.	Céréales avec prunelles sauvages.	Écosse, Irlande.
Kirsch.	Cerises sauvages avec les noyaux concassés.	France, Suisse, Allemagne.
Rhum et tafia.	Moûts ou mélasse et écumes de la canne.	Antilles.

Adam, de Rouen. Son appareil, qui a révolutionné l'art de la distillation dans le Midi, et qui a tant contribué à la richesse de cette région, a été récemment perfectionné dans ses détails. Je décrirai ici l'appareil de G. Dubrunfaut, l'un des plus employés dans les départements du Nord.

1177. Appareil distillatoire. — Il se compose : 1° d'une chaudière A

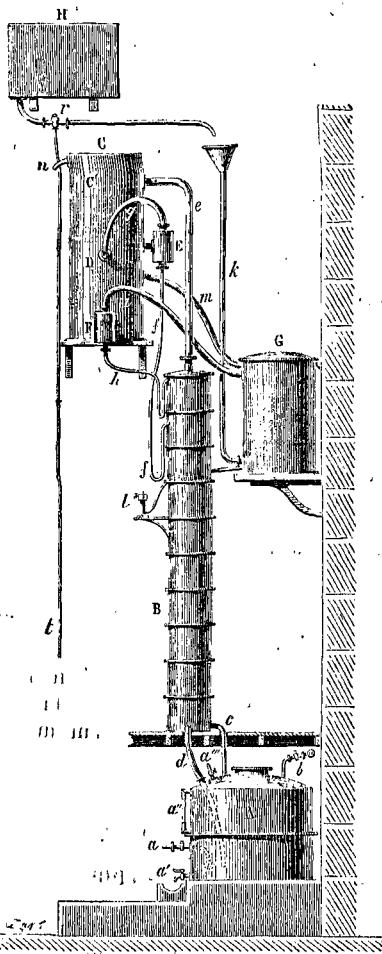


Fig. 388. -- Rectificateur Dubrunfaut.

chauffée par de la vapeur d'eau qui arrive par *b* dans le double fond; 2° d'une colonne à distiller BB' qui contient dix-huit plateaux et communique avec la chaudière par un premier tube *c* que traversent les vapeurs et par un second tube *ii* ramenant le liquide du bas de la colonne (fig 387). Les vapeurs alcooliques sortant de la chaudière arrivent dans les plateaux inférieurs de la colonne où elles se condensent en un mélange d'eau et d'alcool tel que le produirait une simple distillation ordinaire. L'afflux de nouvelles vapeurs élève la température du liquide condensé d'abord, et détermine une ébullition qui se produit à une température plus basse que dans la chaudière puisque le liquide est plus riche en alcool. La vapeur ainsi formée s'élève dans le second plateau et s'y condense en un mélange d'alcool et d'eau plus riche en alcool que celui du premier plateau. Ce second mélange, recevant les vapeurs qui y affluent sans cesse, entre lui-même en ébullition à une température plus basse que le liquide du premier plateau; il envoie ainsi dans le troisième plateau une vapeur encore plus riche en alcool, et le même phénomène se reproduit de plateau en plateau.

Les vapeurs qui sortent de la colonne par la partie supérieure se condensent partiellement dans

venant de H. L'alcool s'écoule par le tube *v* dans l'éprouvette *x* contenant un alcoomètre et déversant le liquide dans les récipients.

Le vin venant du réservoir F passe dans le chauffe-vin D par le tube *ss*, puis par *j* dans le chauffe-vin C, et par le tube *pp* dans la colonne. Le liquide épuisé dans la chaudière s'écoule peu à peu à l'extérieur et l'opération continue. Le produit ainsi obtenu est de l'eau-de-vie à 19° l'artier ou 49° centésimaux; il faut en éliminer les huiles essentielles à odeur désagréable. On y arrive au moyen de l'appareil appelé rectificateur, qui fournit de l'alcool bon goût à 95°.

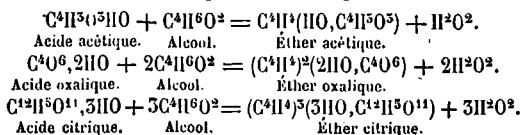
1178. Rectificateur. — Il se compose d'une chaudière A de 30 à 60 hectolitres, qui communique (*fig.* 588) avec une colonne analogue à celle de l'appareil précédent. Les vapeurs qui s'échappent à la partie supérieure de cette dernière passent dans un premier serpentin C, le liquide qui s'y condense passe dans l'analyseur E, d'où il retourne dans la colonne B. Les vapeurs non condensées passent dans le second serpentin D, d'où la partie condensée retourne par l'analyseur F dans la colonne B; les vapeurs qui ne sont pas condensées dans ces deux serpentins arrivent seules dans le réfrigérant C, d'où elles passent dans l'éprouvette *l'*.

On chauffe d'abord la chaudière en refroidissant énergiquement les serpentins de manière à ne laisser passer que les liquides plus volatils que l'alcool; l'alcool se condense dans la colonne, cela s'appelle faire les plateaux: ces premiers produits sont rejetés; ils contiennent de l'aldéhyde qui bout à 21°. Quand ensuite on refroidit de moins en moins les serpentins, on recueille de l'alcool à 95° et à 90°, etc., jusqu'à 49°.

Cet appareil donne de l'alcool de 95° à 90° débarrassé des huiles essentielles qui existent avec lui dans le liquide fermenté, et lui communiquent une odeur désagréable; les alcools qui passent de 90° à 49° sont des alcools de mauvais goût, livrés comme tels au commerce; enfin, l'alcool qui vient en dernier, et dont le titre est inférieur à 49°, constitue les petites eaux, qui seront soumises à une nouvelle rectification.

ÉTHERS COMPOSÉS

1179. Propriétés générales. — Les éthers composés résultent de l'action des acides oxygénés sur l'alcool, avec élimination d'eau ¹. Un équivalent d'acide réagit sur 1, 2 ou 3 équivalents d'alcool, suivant que cet acide est monobasique, bibasique ou tribasique :



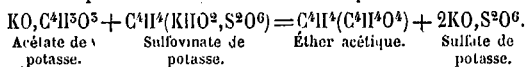
Les acides monobasiques ne forment avec l'alcool qu'un seul éther; les acides polybasiques forment des éthers neutres et des éthers acides. C'est ainsi que l'acide oxalique forme avec l'alcool l'éther oxalique neutre $(\text{C}^4\text{H}^4)^2(\text{H}^2\text{O}^2, \text{C}^4\text{O}^6)$ et l'éther oxalique acide $\text{C}^4\text{H}^4(\text{H}^2\text{O}^2, \text{C}^4\text{O}^6)$.

1180. Analogie des éthers et des sels ammoniacaux. — L'analogie des éthers et des sels ammoniacaux a été signalée dès 1823 par MM. Lumas et Boulay. Ils

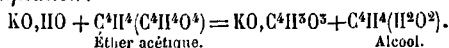
1181. Préparation. — On peut former des éthers composés en chauffant directement l'acide avec l'alcool, mais la réaction de l'acide sur l'alcool avec élimination d'eau est rapide avec les minéraux qui dégagent beaucoup de chaleur en se combinant, tandis qu'elle est lente avec les acides organiques qui dégagent peu de chaleur. L'éthérisation est limitée par la réaction inverse de l'eau sur l'éther formé, qui régénère l'alcool et l'acide. La limite est d'environ 66 0/0 d'éther (M. Berthelot).

On obtient une éthérisation très-rapide même avec les acides organiques, si l'on ajoute au mélange d'alcool et d'acide organique à éthériser une petite quantité d'un acide minéral, comme l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Cette rapide éthérisation de l'acide organique, constatée depuis Scheele, est due, comme l'a montré M. Berthelot, à ce que l'acide minéral auxiliaire dégage une grande quantité de chaleur en formant des hydrates définis avec l'eau mise en liberté par l'éthérisation. La réaction satisfait alors au principe du travail maximum.

Les éthers composés peuvent s'obtenir par double composition. Ainsi l'éther acétique $C^4H^4(C^4H^4O^4)$ s'obtient par une double décomposition entre l'acétate de potasse et le sulfovinat de potasse :



1182. Action de l'eau et des alcalis. Saponification. — Les éthers composés se dédoublent sous l'influence prolongée de l'eau ; ils régénèrent l'alcool et l'acide ; la présence des alcalis accélère cette réaction ; la base se combine avec l'acide, et l'alcool régénéré peut être isolé par distillation. Cette décomposition des éthers composés par l'eau ou la potasse, qui rappelle la décomposition des corps gras neutres, a reçu le nom de *saponification* :



1183. Action de l'ammoniaque. — Amides. — L'ammoniaque,

ont fait remarquer qu'on peut les représenter comme les sels ammoniacaux par deux formules différentes.

Dans le premier cas, où, laissant les corps générateurs en évidence, on ne suppose aucun arrangement hypothétique :

L'éthylène C^4H^4 correspond à l'ammoniaque	AzH^3
L'éther chlorhydrique $C^4H^4(HCl)$ correspond au chlorure	$AzH^3(HCl)$
L'éther acétique $C^4H^4(C^4H^4O^4)$ correspond à l'acétate	$AzH^3(C^4H^4O^4)$

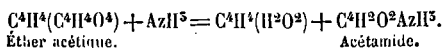
Dans le second cas, où l'on admet l'existence d'un radical hypothétique :

L'éthyle C^4H^5 correspond à l'ammonium	AzH^4
Le chlorure d'éthyle $C^4H^5(HCl)$ correspond au chlorhydrate	AzH^4Cl
L'acétate d'éthyle $C^4H^5O, C^4H^5O^2$ correspond à l'acétate	$AzH^4O, C^4H^5O^5.$

L'hypothèse de l'éthyle C^4H^5 dans l'alcool $C^4H^5O^2 = C^4H^5, HO^2$ entraîne l'existence d'un autre radical hypothétique, l'acétyle $C^4H^5O^2$, dans l'acide acétique $C^4H^4O^4 = C^4H^5O^2, HO^2$.

Cette hypothèse de deux radicaux hypothétiques pour chaque alcool est évidemment permise, mais elle n'est pas indispensable : aussi adopterons-nous les formules qui, n'employant aucun radical hypothétique, n'exigent aucun effort de mémoire. C'est ce qu'a fait M. Berthelot dans son excellent *Traité élémentaire de chimie organique*.

en agissant sur les éthers composés neutres, fournit un procédé général de préparations des *amides* (corps que l'on obtient en enlevant de l'eau par la chaleur aux sels ammoniacaux). Ainsi l'ammoniaque agissant sur l'éther acétique donne l'acétamine :



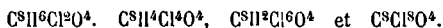
Comme exemple d'éther composé, nous allons étudier les éthers qui présentent des réactions intéressantes.

1184. Éther acétique $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^4 = \text{C}^4\text{H}^4(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4)$. — Ce corps isolé par Lauraguais en 1759 existe dans le vin et le vinaigre de vin. On le prépare en chauffant dans une cornue 600^{gr} d'acétate de soude avec 900^{gr} d'acide sulfurique et 360^{gr} d'alcool à 90°. Le produit distillé est mêlé avec un lait de chaux et rectifié sur du chlorure de calcium.

PROPRIÉTÉS. — C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée agréable.

Sa densité à 0° est 0.91 ; il bout à 74° ; l'eau en dissout $\frac{1}{7}$ de son volume ; il se dissout dans l'alcool ; il dissout les résines et le coto-poudre.

Le chlore, en agissant sur cet éther acétique $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^4$, donne les produits de substitution :



Avec la potasse étendue, l'éther acétique régénère l'alcool $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$ en donnant de l'acétate de potasse (**1183**).

Avec l'ammoniaque, il donne de l'alcool et de l'acétamide.

1185. Éther nitrique $\text{C}^4\text{H}^4(\text{HO}, \text{AzO}^3)$. Il s'obtient en chauffant dans une cornue (fig. 122) 1 vol. d'acide azotique concentré avec 2 vol. d'alcool anhydre, auquel on ajoute de l'azotate d'urée pour éviter la réduction de l'acide azotique. On lave le produit recueilli, et on le rectifie sur du chlorure de calcium.

C'est un liquide dont la densité à 0° est 1,132. Il bout à 86°. Sa vapeur détonne avec une extrême violence quand on la chauffe.

La potasse en dissolution le dédouble en alcool et azotate de potasse. Avec l'ammoniaque, il donne de l'azotate d'ammoniaque et de l'éthylamine. Cette réaction fournit un procédé général de préparation des amines.

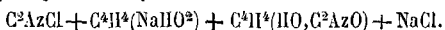
1186. Éther nitreux $\text{C}^4\text{H}^4(\text{HO}, \text{AzO}^3)$. — Ce corps s'obtient en faisant passer dans de l'alcool à 85°, étendu de moitié de son volume d'eau, le gaz nitreux qui provient de l'action de l'acide azotique sur l'amidon. On condense les vapeurs d'éther nitreux qui se dégagent dans un récipient bien refroidi. On le lave à l'eau glacée et on le rectifie sur du chlorure de calcium. C'est un liquide jaune-pâle, d'une odeur de pomme reinette. Il bout à 47°. Il se décompose spontanément à la longue ; sa décomposition est activée au contact de l'eau chaude.

NITRÉTHANE $\text{C}^4\text{H}^5(\text{AzO}^4)$. — Cet isomère de l'éther nitreux s'obtient en faisant agir l'éther iodhydrique $\text{C}^4\text{H}^5\text{I}$ sur l'azotate d'argent en léger excès dans une cornue chauffée au bain d'huile et à réfrigérant ascendant.

C'est un liquide incolore dont la densité est 1,058 à 15°. Il bout à 115°.

Le sodium en dégage 1 équiv. d'hydrogène en donnant le *sodium nitréthane* $\text{C}^4\text{H}^5\text{Na}(\text{AzO}^4)$, qui est très explosif (Meyer et Stuber).

1187. Éther cyanique $C^4H^4(HO, C^2AzO)$. — M. Cloëz l'obtient par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool sodé dissous dans un excès d'alcool et d'éther : dans une cornue tubulée de 1 litre, on verse 100^{cc} d'alcool absolu, puis 200^{cc} d'éther anhydre, et on y ajoute 10^{gr} de sodium qui forme de l'alcool sodé. On y fait ensuite arriver lentement 26^{gr} de chlorure de cyanogène en vapeur :



L'éther cyanique est un liquide huileux, incolore, dont la densité à 15° est 1,127. Il a une odeur faible, une saveur amère, il est décomposé par la chaleur. Il présente toutes les réactions d'un éther.

Avec de la potasse, il donne de l'alcool et du cyanate de potasse.

Avec l'ammoniaque, il donne de l'alcool en même temps que de la cyanamide et de la cyanuramide.

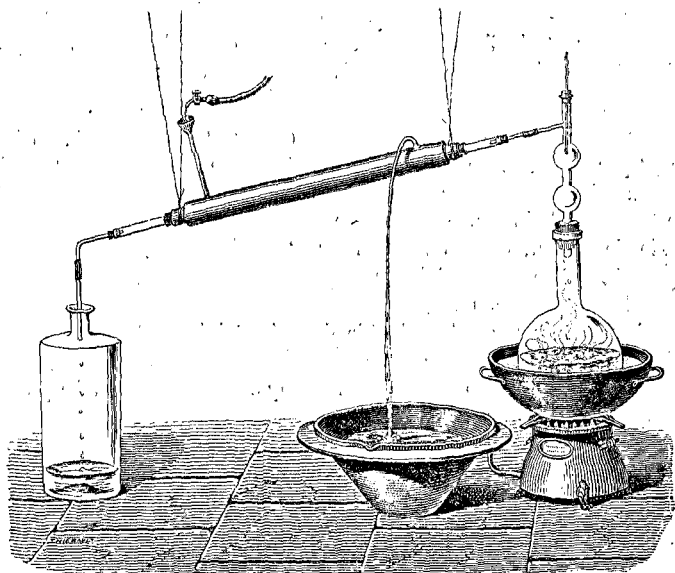
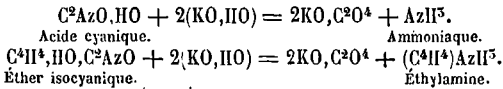


Fig. 389.—Appareil pour la préparation des éthers et pour les distillations fractionnées.

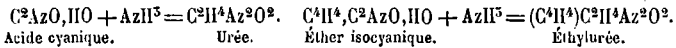
1188. Éther isocyanique $C^4H^4(HO, C^2AzO)$. — M. Wurtz l'a obtenu en chauffant dans une cornue au bain d'huile (fig. 206) un mélange de deux parties de sulfovinat de potasse bien sec et d'une partie de cyanate de potasse récemment préparé (659 bis) et sec. Il se dégage des vapeurs blanches que l'on recueille dans un récipient refroidi. Le produit est formé d'éther isocyanique liquide impur, et d'éther isocyanurique cristallisé. On redistille le liquide au bain-marie (fig. 389) en recueillant ce qui passe à 60°.

L'éther isocyanique est liquide, incolore, d'une odeur très-irritante. Sa densité est 0,898. Il bout à 60°. Il n'a pas les réactions d'un éther.

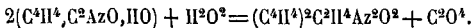
La potasse, en réagissant sur ce composé, ne le saponifie pas comme elle fait avec les éthers composés. Elle agit ici comme sur l'acide cyanique, et donne la première ammoniaque composée connue, l'*éthylamine*, découverte par M. Wurtz :



L'ammoniaque agit aussi sur l'éther isocyanique comme sur l'acide cyanique et donne, au lieu de l'urée ordinaire, la première urée composée connue, l'*éthylurée*, découverte par M. Wurtz :



Au contact de l'eau, l'éther isocyanique donne la *diéthylurée*, qui ne diffère de l'urée que par deux équivalents d'éthylène :



1189. Éther oxalique $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^8 = (\text{C}^4\text{H}^4)^2\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^8$.—Cet éther, découvert par Bergmann, a été étudié par Thénard, puis par Dumas et Boullay.

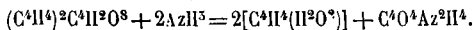
On l'obtient en distillant dans une cornue (fig. 122) 200^{gr} d'alcool à 90° avec 200^{gr} de bioxalate de potasse et 250^{gr} d'acide sulfurique; il distille de l'alcool, de l'éther, de l'eau et de l'éther oxalique. On lave le produit, puis on le dessèche dans une cornue sur du chlorure de calcium avec lequel on le rectifie.

C'est un liquide incolore dont la densité est 1,4016, il bout à 184°. La densité de sa vapeur est 5,078.

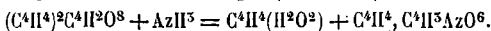
Le chlore, en agissant sur l'éther oxalique $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^8$, donne les produits $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Cl}^2\text{O}^8, \text{C}^2\text{H}^6\text{Cl}^4\text{O}^8 \dots \text{C}^{12}\text{Cl}^{10}\text{O}^8$.

La potasse en solution alcoolique donne, en présence d'un excès d'éther, de l'oxalovinate ou éthyloxalate de potasse et de l'alcool. Si la potasse est en excès, on a de l'alcool et de l'oxalate neutre de potasse.

L'ammoniaque en solution aqueuse donne, avec l'éther oxalique, de l'alcool et de l'oxamide (**1384**) :



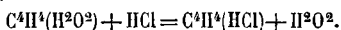
Le gaz ammoniac sec, de même que la solution alcoolique de gaz ammoniac, donne, avec l'éther oxalique, l'*oxaméthane*, découvert par M. Dumas, et qui est l'éther *oxamique* (M. Balard) :



ÉTHERS SIMPLES

1190. Composition. — Quand on fait réagir un hydracide sur l'alcool, il se produit un éther avec élimination de 2 équiv. d'eau.

1191. Éther chlorhydrique (C^4H^4, HCl). — 1° Pour le préparer, on sature, par du gaz acide chlorhydrique sec, de l'alcool absolu refroidi dans un mélange de glace et de sel, puis on le chauffe dans une cornue au bain-marie; le produit qui distille est formé d'éther chlorhydrique et d'acide chlorhydrique; il traverse d'abord un flacon contenant de l'eau à 15° qui dissout l'acide, puis il se dessèche dans un tube rempli de fragments de chlorure de calcium fondu, et va se condenser dans un récipient entouré de glace ¹.



2° On prépare encore l'éther chlorhydrique en chauffant dans un ballon 100^{gr} de sel marin avec 100^{gr} d'alcool et 200^{gr} d'acide sulfurique: le produit qui distille est lavé, séché et condensé, comme il vient d'être dit:

On peut aussi le recueillir à l'état gazeux sur la cuve à mercure.

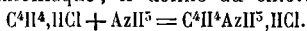
PROPRIÉTÉS. — L'éther chlorhydrique est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante et légèrement alliagée. Sa densité, à l'état liquide, est 0,92 à 0°. Il bout à 11°. La densité de sa vapeur est 2,22. On ne peut le conserver que dans des tubes scellés à la lampe. Il se mêle en toute proportion avec l'alcool; il se dissout dans 50 fois son poids d'eau.

L'éther chlorhydrique ne réagit pas à froid sur la dissolution d'azotate d'argent dans l'eau. Les propriétés du chlore y paraissent donc masquées.

L'éther chlorhydrique enflammé brûle avec une flamme verte et produit de l'acide chlorhydrique.

Les vapeurs de ce corps, passant dans un tube de porcelaine chauffé, donnent de l'acide chlorhydrique et du bicarbure d'hydrogène.

Chauffé avec l'ammoniaque, il donne du chlorhydrate d'éthylamine



ACTION DU CHLORE. — Le chlore agit très-vivement sur l'éther chlorhydrique et forme une série régulière de produits de substitution isomères avec ceux que donne l'hydrogène bicarboné, mais jouissant de propriétés différentes. Pour les obtenir, on fait arriver du chlore et de l'éther chlorhydrique dans un grand ballon, au fond duquel il y a une petite quantité d'eau; on soumet dans le commencement le mélange à l'action des rayons solaires réfléchis par un miroir. L'acide chlorhydrique produit se dissout dans l'eau, et les composés chlorés se rassemblent sous forme d'un liquide huileux au-dessous de l'eau. On les déshydrate par le chlorure de calcium et on les sépare par distillation fractionnée. On obtient ainsi les éthers chlorhydriques chlorés: $C^4H^4Cl^2$, $C^4H^4Cl^3$, $C^4H^4Cl^4$, C^4HCl^5 , C^4Cl^6 .

Ces composés isomères, avec ceux que donne la liqueur des Hollandais (346), s'en distinguent par leur point d'ébullition et aussi par leur action sur une dissolution alcoolique de potasse.

1192. Éther bromhydrique (C^4H^4, HBr). — Il s'obtient, soit directement, comme l'éther chlorhydrique, soit indirectement, comme l'éther iodhydrique. C'est un liquide incolore bouillant à 40°.

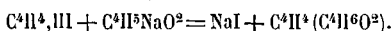
¹ Cette réaction dégage 25,500° — 16,900° = 6,400° (Berthelot)

1193. Éther iodhydrique (C^4H^4, III). — Cet éther, découvert par Gay-Lussac en 1815, s'obtient par l'action de l'iode de phosphore sur l'alcool. On met dans une cornue (*fig.* 122) 60 gr. d'alcool avec 100 gr. d'iode, on ajoute peu à peu 10 gr. de phosphore rouge; on laisse digérer pendant 24 heures, puis on chauffe. L'iode de phosphore qui prend naissance d'abord est décomposé par l'alcool; il se produit un acide oxygéné du phosphore et de l'éther iodhydrique qui distille avec un peu d'alcool. On ajoute de l'eau au produit recueilli : l'éther reste au fond; on décante l'eau et on dessèche l'éther sur du chlorure de calcium fondu, avec lequel on le rectifie.

M. Berthelot a fait la synthèse de l'éther iodhydrique en chauffant, pendant 20 heures à 100° , 50^{er} d'acide iodhydrique liquide avec 1 litre de gaz éthylène.

PROPRIÉTÉS. — C'est un liquide incolore dont la densité à 0° est 1,975, il bout à 72° ; sa densité de vapeur est 5,47. Sous l'influence de la lumière il se colore peu à peu par l'iode mis en liberté. Il est insoluble dans l'eau.

En agissant sur l'alcool sodé, il donne l'iode de sodium et l'éther :

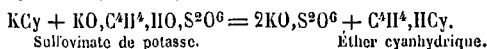


Cette réaction de l'alcool sodé sur l'éther éthylodhydrique et celle qu'il donne avec les éthers amyliodhydrique et méthylodhydrique ont servi à M. Williamson pour établir (**1199**) sa théorie de l'éthérisation.

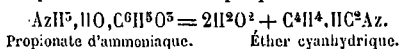
L'éther iodhydrique donne avec les sels d'argent de l'iode d'argent insoluble et un éther composé : de là une méthode générale de préparation de ces éthers (Wurtz).

L'action de l'ammoniaque sur l'éther iodhydrique réalisée en tubes scellés par Hofmann en 1850 a donné un procédé général pour préparer les alcalis organiques artificiels (**1205**).

1194. Éther cyanhydrique, ou propionitrile (C^4H^4, HCy). — Découvert par Pelouze, cet éther s'obtient en chauffant dans une cornue (*fig.* 122) un mélange de 206^{er} de cyanure de potassium avec 400^{er} de sulfovinat de potasse (Pelouze).

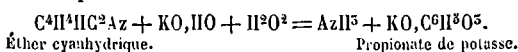


MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, l'ont préparé en enlevant, par l'acide phosphorique, 4 équivalents d'eau au propionate d'ammoniaque :



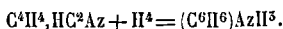
C'est un liquide incolore d'une odeur éthérée; sa densité à $12^\circ,6$ est 0,789, il se dissout dans l'eau et dans l'alcool. Il bout à $96^\circ,7$.

Soumis à l'ébullition avec de la potasse, il donne de l'ammoniaque et du propionate de potasse :



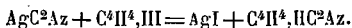
Ces réactions sont intéressantes en ce qu'elles montrent qu'on peut passer d'un alcool à son homologue supérieur et réciproquement.

M. Mendius, en faisant agir le zinc et l'acide sulfurique sur l'éther cyanhydrique, a obtenu la propylamine :

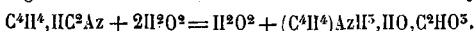


Cette réaction est générale et permet d'obtenir les amines homologues.

1195. Éthylcarbylamine C^4H^4,HC^2Az . — On le prépare en traitant le cyanure d'argent par l'éther iodhydrique (A. Gautier).



C'est un liquide incolore dont la densité est 0,76. Il bout à 78°1. Son odeur est désagréable. Avec l'eau il donne du formiate d'éthylamine :



ÉTHERS MIXTES.

1196. Si dans l'alcool C^4H^4,H^2O^2 on remplace H^2O^2 par un alcool tel que $C^2H^4O^2$ ou $C^4H^6O^2$, etc., on a un éther mixte *éthylméthylique* $C^4H^4(C^2H^4O^2)$ ou *éthyléthylrique* $C^4H^4(C^4H^6O^2)$. Ce dernier n'est autre que l'ÉTHÉR ORDINAIRE.

Ces éthers se forment par l'action de l'éther iodhydrique sur un alcoolate alcalin ou de l'acide sulfurique sur un mélange de deux alcools.

Nous allons étudier l'éther ordinaire qui est le type de ces éthers mixtes.

ÉTHÉR [$C^8H^{10}O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2)$]

Équiv. en poids = 74.

Équiv. en vol. = 4 vol.

1197. Production. — L'éther ordinaire se produit toutes les fois que l'alcool est chauffé convenablement en présence d'un corps avide d'eau, comme les acides sulfurique ou phosphorique, le chlorure de zinc ou le bichlorure d'étain.

1198. Préparation. — On prépare l'éther sulfurique en chauffant dans un ballon A (*fig.* 590), maintenu entre 140 et 145°, un mélange de 6 parties d'alcool à 90° et de 10 parties d'acide sulfurique ¹. Les vapeurs se rendent dans un tube B C, autour duquel circule constamment de l'eau froide, puis dans un flacon également refroidi. La tubulure c est munie d'un tube à entonnoir a plongeant dans le liquide, et où arrive constamment un mince filet d'alcool qui remplace, au fur et à mesure, celui qui se transforme en éther. L'éther ainsi obtenu est mêlé d'eau, d'alcool et de quelques matières étrangères.

On le fait digérer pendant 24 heures avec un lait de chaux caustique, en ayant soin d'agiter de temps en temps, afin de bien mélanger toutes les parties. L'éther débarrassé de l'alcool vient surnager la liqueur alcaline; on le lave à l'eau, on le dessèche ensuite sur du chlorure de cal-

¹ Si la température atteignait 160°, il se formerait seulement de l'éthylène (**183**).

cium et on le rectifie enfin au bain-marie sur du sodium qui enlève les dernières traces d'eau et d'alcool. Il marque 65° Baumé.

1199. Théorie de l'éthérisation. — On a d'abord pensé que

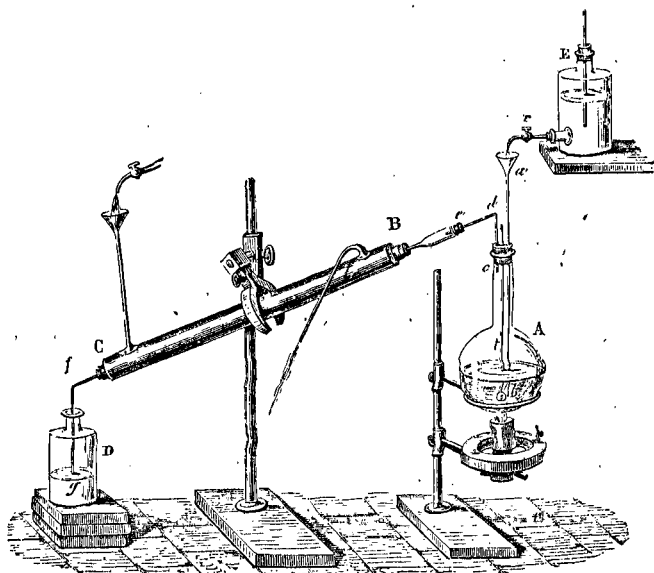


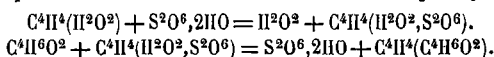
Fig. 590. — Préparation de l'éther.

l'éthérisation de l'alcool était due à l'action déshydratante de l'acide sulfurique, mais cette théorie n'est pas admissible : 1° parce qu'une quantité relativement petite d'acide sulfurique peut déterminer l'éthérisation d'une quantité presque illimitée d'alcool ¹; 2° parce qu'il distille à la fois de l'éther et de l'eau. Après la découverte de l'acide sulfovinique ou éthylsulfurique (C^2H^4, H^2O^2, S^2O^6) on a admis quelque temps que cet acide se formait d'abord et était ensuite décomposé par la chaleur en acide sulfurique et éther ². La théorie actuellement adoptée est due à M. Williamson; l'éthérisation résulte de deux réactions successives : dans la première l'acide réagissant sur l'alcool donne de l'acide éthylsulfurique et de l'eau; dans la seconde l'alcool réagissant sur l'acide

¹ L'éthérisation ne peut pas être continuée indéfiniment, parce que le mélange finit par se noircir en se carbonisant.

² On obtient l'acide sulfovinique C^2H^4, H^2O^2, S^2O^6 ou acide éthylsulfurique ou éther sulfurique acide en mêlant de l'acide sulfurique avec de l'alcool à une température d'environ 75°. En traitant ensuite la liqueur par le carbonate de baryte, on obtient du sulfate de baryte insoluble et du sulfoviniate soluble. Le sulfoviniate de baryte cristallise avec 2 équivalents d'eau; traité par le carbonate de potasse, il donne du carbonate de baryte et du sulfoviniate de potasse qui cristallise anhydre. Pour avoir l'acide sulfovinique pur, on traite le sulfoviniate de baryte par l'acide sulfurique.

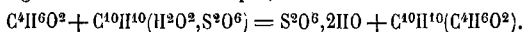
éthylsulfurique donne de l'éther et de l'acide sulfurique hydraté :



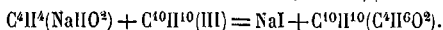
L'eau et l'éther qui distillent proviennent de réactions différentes.

L'acide sulfurique mis en liberté dans cette dernière réaction reforme avec l'alcool de l'acide éthylsulfurique qui sera de nouveau décomposé par une autre partie de l'alcool, et la réaction continue indéfiniment.

Cette théorie de M. Williamson est justifiée par l'expérience : si l'on fait réagir de l'alcool ordinaire sur l'acide sulfoamylique ou amylysulfurique analogue à l'acide sulfovinique, on obtient un éther mixte :



La réaction de l'alcool sodé $C^4H^4(NaHO^2)$ sur l'éther amyliodhydrique $C^{10}H^{10}, III$ donne encore l'éther mixte $C^{10}H^{10}(C^4H^6O^2)$:



Son action sur l'éther éthylidhydrique (**1193**) s'interprète de même.

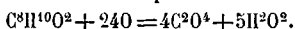
La formule correspond à 4 volumes de vapeur, comme pour la plupart des matières organiques.

1200. Propriétés physiques. — L'éther ordinaire est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur forte et caractéristique, d'une saveur âcre et brûlante. Sa densité est 0,75 à la température de 0°. Il se solidifie à -31° en lamelles cristallines. L'éther bout à $34^\circ,5$; la densité de sa vapeur est 2,565.

L'éther se mêle difficilement avec l'eau à la surface de laquelle il surnage; l'eau peut cependant dissoudre $\frac{1}{10}$ d'éther, et l'éther dissoudre $\frac{1}{60}$ d'eau.

L'éther dissout le soufre, le phosphore, l'iode et les substances riches en carbone, comme les huiles, les graisses.

1201. Propriétés chimiques. — La vapeur d'éther, passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, donne les mêmes produits que l'alcool (**1165**) et surtout de grandes quantités d'acétylène. — L'éther brûle à l'air avec une belle flamme blanche, et donne de l'acide carbonique et de l'eau :



La vapeur d'éther forme avec l'air des mélanges qui, à l'approche d'une bougie, détonent avec une grande violence : aussi ne faut-il se servir de ce corps que loin de toute flamme.

Soumis à une oxydation lente, l'éther donne les mêmes produits que l'alcool (aldéhyde, etc.); on fait avec l'éther l'expérience de la *lampe sans flamme*.

On suspend (*fig. 391*) dans un verre, au fond duquel se trouve un peu d'éther, un fil de platine enroulé en spirale et préalablement chauffé au



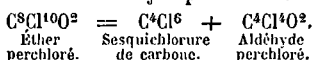
Fig. 391. — Lampe sans flamme.

rouge; l'incandescence se maintient tant que l'air peut se renouveler convenablement.

A la température ordinaire, l'éther absorbe lentement l'oxygène de l'air; il y a en même temps formation d'eau oxygénée.

Le chlore, en agissant sur l'éther, donne des éthers chlorés: $C^8H^8Cl^2O^2$, $C^8H^6Cl^4O^2$,.... $C^8Cl^{10}O^2$.

Ce dernier est un corps solide cristallisé, qui se dédouble facilement en sesquichlorure de carbone et aldéhyde perchloré :



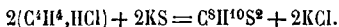
L'acide sulfurique hydraté mêlé, avec l'éther, donne de l'acide éthylsulfurique ou éther sulfurique acide $C^4H^4(II^2O^2, S^2O^6)$. L'acide sulfurique anhydre arrivant en vapeur dans l'éther anhydre, donne le *sulfate neutre d'éthyle* ou éther sulfurique neutre $(C^4H^4)^2(II^2O^2, S^2O^6)$.

1202. Usages. — L'éther est un dissolvant employé dans les laboratoires. Respiré avec l'air il provoque le sommeil et détermine l'insensibilité comme le chloroforme: aussi est-ce un anesthésique utilisé dans un grand nombre d'opérations chirurgicales. Le froid que son évaporation rapide produit sur la peau le fait employer pour obtenir des anesthésies locales.

ÉTHER SULFURÉ.

De l'éther ordinaire nous rapprocherons l'éther sulfuré.

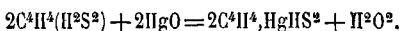
1203. Éther sulfuré neutre $C^4H^4(C^4H^6S^2) = C^8H^{10}S^2$. — On fait arriver, jusqu'à saturation, des vapeurs d'éther chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium; en distillant le mélange on obtient de l'éther sulfuré qui ne diffère de l'éther que par la substitution de 2 équivalents de soufre à 2 équivalents d'oxygène; il reste dans la cornue du chlorure de potassium :



L'éther sulfuré est un liquide incolore, d'une odeur légèrement alliée, qui bout à 75°. Il est insoluble dans l'eau. Sa densité de vapeur est 3,138.

1204. Acide éthylsulfhydrique. Mercaptan $C^4H^4(II^2S^2) = C^4H^6S^2$. — Quand, au lieu de faire arriver les vapeurs d'éther chlorhydrique dans le monosulfure de potassium, on les fait arriver dans le sulfhydrate de soufre de potassium et que l'on distille ensuite, on obtient un alcool sulfuré $C^4H^6S^2$ analogue à l'alcool dont 2 équivalents d'oxygène auraient été remplacés par 2 équivalents de soufre.

C'est un liquide incolore, d'une odeur fétide; sa densité est 0,835 à 21°. Il bout à 36°,2. Il brûle avec une flamme bleue. Il produit en s'évaporant un assez grand froid pour solidifier la partie non vaporisée. Au contact de l'oxyde de mercure, il donne de l'eau et un précipité blanc cristallin :

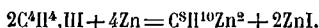


De là le nom de *mercaptan* (mercurium captans) donné à ce corps.

Composés organométalliques.

Nous rapprochons de ces éthers les composés organo-métalliques, qui n'en diffèrent que parce que 2 équiv. d'oxygène sont remplacés par 2 équiv. de métal.

1205. Zinc-éthyle ($\text{C}^8\text{H}^{10}\text{Zn}^2$). — Plusieurs métaux, en réagissant sur l'éther iodhydrique, donnent un iodure et un corps qui diffère de l'éther ordinaire en ce que 2 équiv. d'oxygène y ont été remplacés par 2 équiv. du métal. Pour obtenir le zinc-éthyle, on chauffe au bain-marie, dans un ballon bien sec, communiquant avec un réfrigérant ascendant, 75 parties de zinc en grenaille avec 100 parties d'éther iodhydrique et 7 parties d'un alliage de zinc et de sodium, jusqu'à ce que tout le métal ait disparu, on incline alors le réfrigérant et on chauffe à feu nu. On recueille le produit qui distille, dans une cornue bien sèche et préalablement remplie de gaz acide carbonique. On rectifie ensuite entre 115° et 120°, en évitant toujours le contact de l'air et de l'humidité. On a ainsi le zinc-éthyle, découvert en 1849 par M. Frankland :

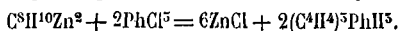


PROPRIÉTÉS. — C'est un liquide incolore, très-mobile et très-réfringent, d'une odeur désagréable. Sa densité est 1,18; il bout à 118°. La densité de sa vapeur est 4,259, elle correspond à 4 volumes.

Exposé à l'air, le zinc-éthyle répand d'épaisses fumées blanches, s'enflamme et brûle avec une flamme bordée de bleu.

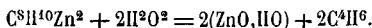
Le chlore, le brome et l'iode le décomposent avec dégagement de lumière.

MM. Hofmann et Cahours, en faisant agir le zinc-éthyle sur le trichlorure de phosphore, ont obtenu un composé (**1257**) qui ne diffère de l'hydrogène phosphoré que par l'addition de trois équivalents d'éthylène :

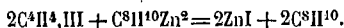


On a une réaction analogue avec le chlorure d'arsenic.

HYDRURE D'ÉTHYLÈNE OU ÉTHANE $\text{C}^4\text{H}^6 = \text{C}^2\text{H}^4(\text{H}^2)$. — L'eau décompose le zinc-éthyle en hydrate d'oxyde de zinc et *hydrure d'éthylène*, gaz incolore qui se liquéfie sous la pression de 46 atmosphères à 4° (M. Cailletet):



HYDRURE DE BUTYLE C^8H^{10} . — Le zinc-éthyle, chauffé en vase clos à 140° avec de l'éther iodhydrique, donne l'hydrure de butyle :



C'est un gaz incolore dont la densité est 2,003; il se liquéfie à — 23°.

1206. Plomb-éthyle. — Mercure-éthyle. — Il existe plusieurs composés analogues au zinc éthyle et que l'on appelle des *radicaux organométalliques*. On peut obtenir plusieurs d'entre eux par l'action des chlo-

rures, correspondants sur le zinc-éthyle. Ainsi le zinc-éthyle donne avec le sublimé corrosif du *mercure-éthyle*. Avec le chlorure de plomb, on a de même le *plomb-éthyle*.



Ces radicaux organo-métalliques peuvent former des chlorures et des oxydes. — Ceux dans lesquels entrent les métaux des trois premières sections se décomposent au contact de l'eau.

PRODUIT DE DÉSHYDRATATION.

1207. Éthylène. — Nous avons (154 et 1165) la déshydratation de l'alcool par l'acide sulfurique concentré, à la température de 160° donne l'éthylène. Ses propriétés ont été étudiées au § 154.

PRODUITS D'OXYDATION DE L'ALCOOL.

Ces produits sont l'aldéhyde $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$ et l'acide acétique $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$.

ALDÉHYDE $\text{C}^4\text{H}^4(\text{O}^2)$.

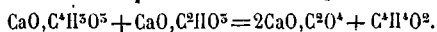
1208. Préparation $\text{C}^4\text{H}^4(\text{O}^2)$. — Ce corps, découvert en 1821 par Dœbereiner, peut être obtenu en oxydant l'alcool $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$ de manière à lui enlever H^2 ou en réduisant l'acide acétique $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$ de manière à lui enlever O^2 . De là deux modes de préparation.

1° PRÉPARATION PAR OXYDATION DE L'ALCOOL. — Liebig l'obtenait en oxydant l'alcool par un mélange d'acide sulfurique étendu et de bioxyde de manganèse.

Le procédé suivi actuellement pour cette préparation est dû à M. Stædeler. Il prépare l'aldéhyde (*fig.* 392) en mettant dans une grande cornue : 150^{gr} de bichromate de potasse avec 500^{gr} d'eau; on met ensuite dans un flacon F un mélange fait d'avance de 150^{gr} d'alcool avec 200^{gr} d'acide sulfurique et 500^{gr} d'eau. On chauffe la cornue à 100°, et on y fait arriver goutte à goutte le mélange du flacon à robinet F. Les vapeurs qui se dégagent passent dans un ballon B et dans un serpentin C entourés d'eau à 40°, pour aller se condenser dans de l'éther refroidi où elles se dissolvent; on sature ensuite par du gaz ammoniac, ce qui donne l'aldéhyde ammoniacale. Ce corps, recueilli, sera décomposé par l'acide sulfurique étendu.

Il s'est produit, en même temps que l'aldéhyde, de l'acétal $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2, \text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^2$ et de l'éther acétique qui restent dans la cornue, ou dans le ballon B, si on a le soin de ne déterminer la réaction que très-lentement.

2° PRÉPARATION PAR RÉDUCTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE. — On obtient l'aldéhyde dans la réduction de l'acétate de chaux par le formiate de chaux :



La synthèse de l'aldéhyde se produit en chauffant à 120°, dans un

ballon scellé, de l'éthylène C^2H^4 avec une solution très-concentrée d'acide chromique. Il se dégage dans cette oxydation 48 000 calories (M. Berthelot).

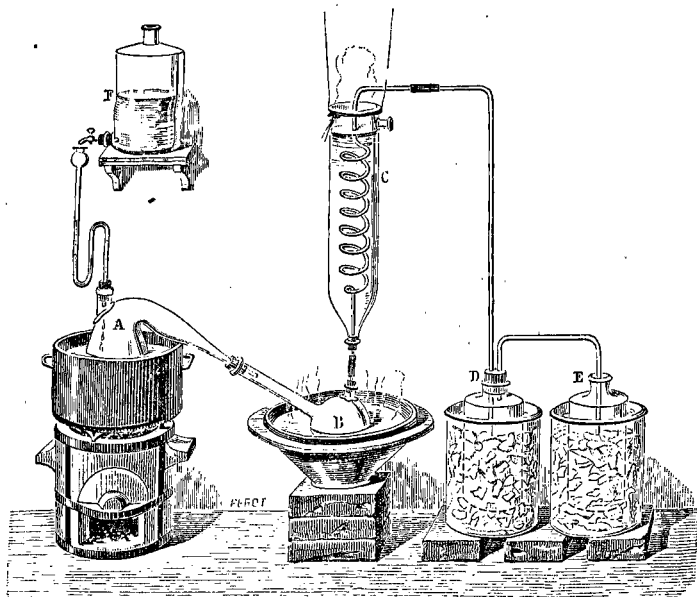


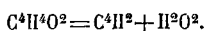
Fig. 592. — Préparation de l'aldéhyde.

1209. Propriétés. — C'est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur forte et suffocante. Sa densité à 0° est 0,8. Il bout à 21°; sa densité de vapeur est 1,53; il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther.

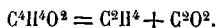
L'aldéhyde se combine à équivalents égaux avec le gaz ammoniac en donnant l'aldéhyde-ammoniacque $C^4H^4O^2, AzH^5$, cristallisée en rhomboédres fusibles vers 75°.

L'aldéhyde forme, avec le bisulfite de soude, un composé cristallin insoluble dans un excès de bisulfite, mais soluble dans l'eau.

ACTION DE LA CHALEUR. — En passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'aldéhyde se décompose. Une partie se transforme en acétylène et eau en absorbant 5,500 calories :

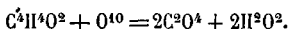


Une autre partie se transforme en oxyde de carbone et protocarbure d'hydrogène en absorbant 45,000 calories (M. Berthelot).



ACTION DE L'OXYGÈNE. — Au contact de l'oxygène et d'un corps enflammé

L'aldéhyde brûle en donnant de l'eau et de l'acide carbonique avec dégagement de 280,000 calories :



Sous l'influence ménagée de l'oxygène ou des corps oxydants, tels que le mélange de solutions de permanganate de potasse et d'acide sulfurique étendu, il donne de l'acide acétique $C^4H^4O^4$, en dégageant 70,000 calories (M. Berthelot).

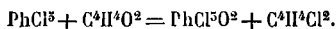
L'aldéhyde est un corps réducteur : versé dans de l'azotate d'argent avec quelques gouttes d'ammoniaque, il détermine, sous l'influence d'une douce chaleur, un dépôt miroitant d'argent métallique sur les parois.

ACTION DU CHLORE. — Le chlore, en agissant sur l'aldéhyde, donne des aldéhydes chlorés, parmi lesquels le chloral (**1210**) :

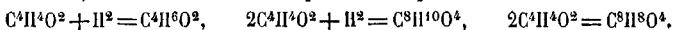


Il se forme en même temps des isomères qui dérivent de l'acide acétique formé dans la réaction. Les aldéhydes chlorées sont inaltérables par l'eau, leurs isomères se décomposent au contact de ce liquide.

Le perchlorure de phosphore donne, avec l'aldéhyde, le corps que l'on a appelé *chlorure d'éthylidène*, qui est isomère de la liqueur des Hollandais et identique à l'éther chlorhydrique chloré :



ACTION DE L'HYDROGÈNE. — Par l'action de l'amalgame de sodium additionné d'acide chlorhydrique (qui dégage 46,500 calories), l'aldéhyde peut donner plusieurs composés : 1° un équiv. d'aldéhyde, en fixant deux équiv. d'hydrogène, donne l'alcool (M. Wurtz) en dégageant 28,000 calories (M. Berthelot) ; 2° un équiv. d'aldéhyde, en fixant un équivalent de l'alcool, ainsi formé dans un glycol butylénique (M. Kékulé) ; 3° deux équivalents d'aldéhyde se soudent sans rien fixer en donnant l'*aldol* (M. Wurtz). Ces réactions sont représentées par les formules :



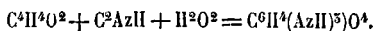
Sous l'influence de divers agents (acide chlorhydrique, ou sodium, ou zinc, etc.), deux ou un plus grand nombre d'équiv. d'aldéhyde peuvent se souder en perdant deux équiv. d'eau :



M. Riban a proposé d'appeler ces composés des *aldanes*.

Quand on chauffe en tubes scellés l'aldéhyde avec de l'alcool, il se forme de l'eau et de l'*acétal* (**1212**).

L'acide cyanhydrique, en agissant avec l'eau sur l'aldéhyde, donne l'*alanine*, homologue du glycocole :



On détermine cette réaction, par un courant d'acide chlorhydrique dans un mélange d'aldéhyde ammoniacque et d'acide cyanhydrique.

1210. Chloral ou aldéhyde trichloré $C^4HCl^3O^2$. — Ce corps, qui se forme dans l'action prolongée du chlore sur l'aldéhyde, se prépare en faisant arriver un courant prolongé de chlore dans de l'alcool refroidi d'abord à 0° . Quand l'absorption cesse, on laisse la température de l'alcool s'élever peu à peu, et on continue jusqu'à ce que le chlore ne soit plus absorbé par l'alcool porté presque à la température de l'ébullition. Le liquide est ensuite distillé deux fois sur de l'acide sulfurique, puis sur de la chaux vive. On recueille ce qui passe entre 94° et 99° .

Le chloral est un liquide incolore d'une odeur pénétrante. Il se solidifie à -75° (M. Berthelot). Sa densité est 1,5; il bout à $94^\circ,5$. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Maintenu quelque temps en contact avec l'acide sulfurique concentré, puis distillé, il se convertit en un solide blanc appelé *chloral insoluble*.

HYDRATE DE CHLORAL. — Le chloral forme avec l'eau une combinaison cristalline $C^4HCl^3O^2 + H^2O^2$ qui fond à 46° et bout à 97° . Sa densité de vapeur est 2,82; elle correspond à 8 volumes (M. Dumas).

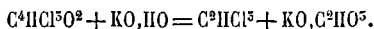
Traité par le zinc et l'acide chlorhydrique, le chloral régénère l'aldéhyde par substitution inverse de l'hydrogène au chlore (M. Personne).

Le chloral forme, comme l'aldéhyde, une combinaison cristalline avec le bisulfite de soude.

Mêlé avec de l'ammoniaque et de l'azotate d'argent, il produit, comme l'aldéhyde, un précipité miroitant d'argent métallique.

Le chloral et l'hydrate de chloral, traités par l'acide azotique, donnent de l'acide trichloracétique (M. Kolbe, M. A. Clermont).

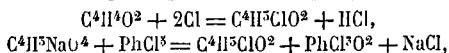
Avec la potasse, le chloral donne du chloroforme et du formiate de potasse :



ACTION PHYSIOLOGIQUE. — Cette réaction explique les propriétés anesthésiques du chloral. L'hydrate de chloral, en pénétrant dans le sang, qui est légèrement alcalin, donne du chloroforme et de l'acide formique.

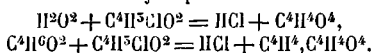
Son action est plus prolongée que celle du chloroforme parce qu'il forme avec l'albumine une combinaison qui ne se détruit que lentement.

1211. Chlorure acétique $C^4H^5ClO^2$. — Ce corps, qui prend naissance dans l'action du chlore sur l'aldéhyde, a été obtenu en 1852 par Gerhard, en traitant l'acétate de soude par le perchlorure de phosphore :



C'est un liquide incolore qui bout à 55° .

Avec l'eau, il donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique. Avec l'alcool, il donne de l'acide chlorhydrique et de l'éther acétique :

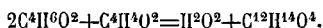


Avec l'ammoniaque, il donne de l'acétamide et du chlorhydrate d'ammoniaque :



En agissant sur les acétates, il donne de l'acide acétique anhydre.

1212. Acétal $C^{12}H^{14}O^4$. — Ce corps, découvert par Döbereiner et étudié par Liebig et par M. Stas, se produit quand on chauffe en tube scellé de l'alcool avec de l'aldéhyde :



C'est une combinaison de 1 équiv. d'aldéhyde avec 1 équiv. d'éther ordinaire. Il se produit dans la préparation de l'aldéhyde (**1208**).

C'est un liquide incolore dont la densité à 22° est 0,821; il bout à 104°. La densité de sa vapeur est 4,08.

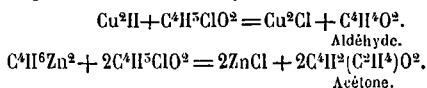
Il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé à 200° avec l'acide acétique, il donne de l'éther acétique, et l'aldéhyde est remis en liberté.

On connaît l'acétal monochloré, l'acétal bichloré et l'acétal trichloré.

1213. Acétone $C^6H^6O^2$. — L'acétone est de l'aldéhyde dans laquelle 4 vol. d'hydrogène ont été remplacés par 4 vol. de C^2H^4 .

Cette constitution de l'acétone, indiquée par M. Chancel, a été confirmée par la synthèse : M. Chiozza avait produit l'aldéhyde par l'action du chlorure acétique sur l'hydrure de cuivre; MM. Pebal et Freund ont produit l'aldéhyde méthyléthylque ou acétone, en faisant agir ce même chlorure acétique sur le zinc-méthyle :



Ce corps a été étudié par M. Dumas; il se produit dans la décomposition des vapeurs d'acide acétique sous l'influence de la chaleur; on en obtient de très-grandes quantités dans la préparation de l'alinine par l'action de l'acide acétique et du fer sur la nitro-benzine. Dans les laboratoires, on le prépare en chauffant dans une cornue de l'acétate de chaux :



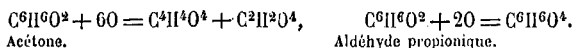
C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, dont la densité à 0° est 0,81; il bout à 56°; la densité de sa vapeur est 2,0025.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il brûle avec une flamme bleue.

L'acétone forme avec le bisulfite de soude un composé cristallin.

Avec le perchlorure de phosphore, elle donne $C^6H^6Cl^2$.

Sous l'influence des corps oxydants, l'acétone donne de l'acide acétique et de l'acide formique correspondant aux carbures C^4H^6 et C^2H^4 , tandis que l'aldéhyde propionique qui lui est insomère donne de l'acide propionique correspondant au carbure C^6H^8 :

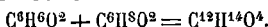


Cette réaction caractéristique différencie les acétone des aldéhydes.

Nous avons vu qu'en agissant sur l'aldéhyde, l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau par l'amalgame de sodium donne de l'alcool et

une combinaison d'aldéhyde et d'alcool ; la même réaction appliquée par M. Friedel à l'aldéhyde méthyléthylque ou acétone donne deux réactions semblables : 1° il se forme de l'alcool méthyléthylque $C^4H^2(C^2H^4)H^2O^2$ qui diffère de l'alcool ordinaire en ce que 4 vol. d'hydrogène y sont remplacés par 4 vol. de C^2H^4 . Cet alcool, isomère de l'alcool propylique, a été appelé alcool isopropylique. Il donne avec les corps oxydants d'abord de l'acétone, puis de l'acide acétique et de l'acide formique.

2° En même temps qu'il se forme de l'alcool isopropylique par fixation de 2 équiv. d'hydrogène sur l'acétone, il se forme un autre composé (la *pinakone*) qui résulte de la combinaison de 1 équiv. d'acétone avec 1 équiv. de l'alcool isopropylique formé :



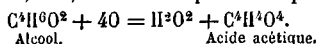
La pinakone a été ainsi appelée parce que son hydrate $C^{12}H^{14}O^4 + 6H^2O^2$ cristallise en tables ($\pi\acute{\iota}\nu\alpha\zeta$).

ACIDE ACÉTIQUE ($C^4H^4O^4$)

1214. Origine et extraction de l'acide acétique étendu. —

L'acide acétique existe tout formé à l'état d'acétate de potasse, de soude ou de chaux, dans la sève de presque toutes les plantes, et dans plusieurs liquides de l'économie animale. Il se forme dans la distillation sèche d'un grand nombre de substances organiques, le bois, l'amidon, etc.

Il se produit dans l'oxydation de l'alcool contenu dans le vin, la bière ou le cidre, au contact de l'air et d'un mycoderme (*mycoderma aceti*) ; il prend, dans ce cas, le nom de *vinaigre*. Tout liquide contenant de l'alcool, ou susceptible de devenir alcoolique par la fermentation, peut servir à la fabrication du vinaigre. L'acétification de l'alcool se produit avec un dégagement de 111,000 ; elle se représente par la formule



Alcool.

Acide acétique.

1215. Fabrication du vinaigre de bois. — On obtient du vinaigre de bois en calcinant du bois dans une grande cornue cylindrique C (*fig. 393*). Les produits liquides sont condensés dans un grand serpentif t, refroidi par de l'eau m, et recueillis dans un réservoir II. Les gaz sont ramenés par le tube h sous la grille, où ils entretiennent la combustion.

Le vinaigre de bois ou *acide pyroligneux* ainsi obtenu est coloré en brun ; on le décante pour le séparer de la plus grande partie des goudrons, puis on le distille de nouveau pour séparer (1239) l'esprit de bois qui passe dans les premiers produits. Les vapeurs d'acides sont arrêtées dans une chaudière contenant de l'eau, du sulfate de soude et de la chaux en suspension ; il se forme d'abord de l'acétate de chaux ; celui-ci donne, avec le sulfate de soude, du sulfate de chaux qui se précipite et de l'acétate de soude soluble qui cristallise par évaporation. Ces cristaux sont encore colorés par des traces de matières goudroneuses ; on les torréfie à environ 300°, puis on reprend le produit par l'eau : on obtient alors par

une nouvelle évaporation de l'acétate de soude pur. Cet acétate, traité par l'acide sulfurique, donne l'acide acétique pur.

Pour avoir l'acide acétique monohydraté, on le refroidit et on sépare

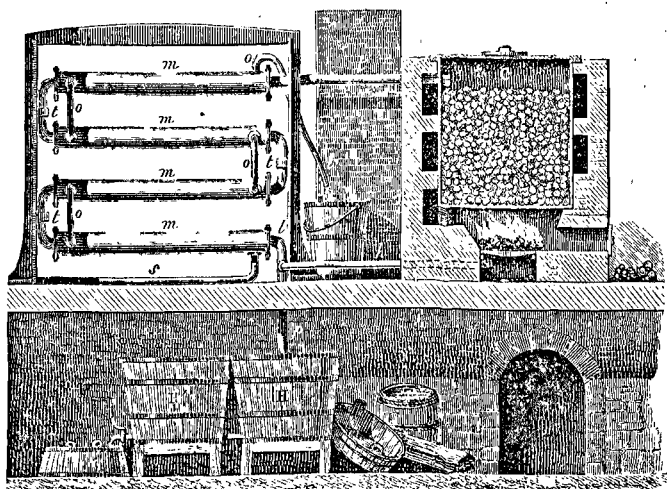


Fig. 593. — Préparation de l'acide pyrologneux.

la partie liquide des cristaux formés. Ces cristaux, fondus et soumis à de nouvelles cristallisations, donnent l'acide acétique monohydraté.

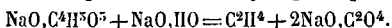
1213. Propriétés physiques. — L'acide acétique au maximum de concentration est solide au-dessous de 17° . Sa densité est de 1,08 à 0° ; il fond à 17° et bout à 120° . Son odeur est caractéristique et suffocante. Sa saveur est fortement acide: il est très corrosif. La densité de sa vapeur est 2,09, à 240° ; elle correspond à 4 volumes¹.

1217. Propriétés chimiques. — Quand on fait passer de l'acide acétique en vapeur dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, une partie se décompose en méthane C^2H^4 et acide carbonique C^2O^4 ; une autre partie se décompose en aldéhyde $C^4H^4O^2$ et oxygène O^2 ; mais l'aldéhyde formée subit partiellement une décomposition, qui donne de l'acétylène C^4H^2 et de l'eau H^2O^2 ; en même temps, il se produit par substitution de C^2H^4 à H^2 dans l'aldéhyde, le composé $C^4H^2(C^2H^4)O^2$, qui est l'acétone. On a en même temps les produits de la condensation de l'acétylène, c'est-à-dire la benzine, la naphthaline, etc.

La vapeur d'acide acétique brûle au contact d'une bougie allumée avec une flamme bleue, et donne de l'eau et de l'acide carbonique.

¹ M. Cahours a constaté que la densité de vapeur de l'acide acétique et de ses homologues prise un peu au-dessus du point d'ébullition est plus forte que la densité théorique, et qu'elle va en diminuant quand on la prend à des températures de plus en plus élevées, jusqu'à ce qu'elle devienne constante.

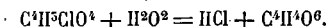
L'acide acétique, chauffé avec du cuivre au contact de l'air, détermine la formation d'un acétate de cuivre; ce sel est très-vénéneux. — Chauffé avec un excès de base alcaline, il se décompose en acide carbonique qui se fixe sur la base, et en protocarbure d'hydrogène qui se dégage (148) :



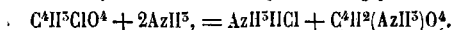
Le chlore donne, avec l'acide acétique, sous l'influence des rayons solaires, trois produits de substitution : l'acide monochloracétique $\text{C}^4\text{H}^5\text{ClO}^4$, l'acide dichloracétique $\text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^4$ et l'acide trichloracétique $\text{C}^4\text{HCl}^3\text{O}^4$ (1221). Ils ont la même basicité que l'acide acétique.

ACIDE MONOCHLORACÉTIQUE ($\text{C}^4\text{H}^5\text{ClO}^4$). — M. F. Leblanc l'a obtenu en faisant passer un courant de chlore dans l'acide acétique à sa température d'ébullition.

Il cristallise en fines aiguilles fusibles à 46°. Sa densité à 0° est 1,395; il bout à 186°. Au contact de l'eau, il se décompose en acide chlorhydrique et en acide glycolique (Hofmann et Kékulé) :



Une solution alcoolique d'ammoniaque, chauffée avec l'acide monochloracétique, donne du chlorhydrate d'ammoniaque et du glycolle (Cahours) :



ACIDE TRICHLORACÉTIQUE ($\text{C}^4\text{HCl}^3\text{O}^4$). — Cet acide a été découvert, en 1840, par M. Dumas, qui l'obtenait par l'action du chlore sur l'acide acétique. On le prépare par l'action de l'acide azotique sur le chloral anhydre (M. Kolbe), ou plus facilement par l'action de cet acide sur l'hydrate du chloral (M. A. Clermont). Il cristallise en rhomboédres dont la densité est 1,617. Il fond à 46° et bout à 195°. Sa densité de vapeur est 5,3. Il forme, avec les bases, des sels isomorphes des acétates. Il se dédouble, comme l'acide acétique, en présence d'un excès d'alcali, et donne du chloroforme :



M. Melsens, en faisant agir l'amalgame de sodium sur l'acide trichloracétique, a réalisé la substitution inverse de l'hydrogène au chlore et reproduit l'acide acétique. L'acide trichloracétique a conduit M. Dumas à la théorie des types chimiques (1156 bis).

1218. Acide acétique anhydre. — L'acide acétique anhydre s'obtient par l'action du chlorure acétique sur l'acétate de soude $\text{C}^4\text{H}^5\text{ClO}^2 + \text{NaO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}^5 = \text{NaCl} + \text{C}^8\text{H}^6\text{O}^6$. L'acide acétique anhydre présente les propriétés des aldéhydes (M. Loir).

1219. Caractères de l'acide acétique et des acétates. — Pour reconnaître un acétate, on peut le chauffer avec de l'acide sulfurique dans un tube ouvert par un bout : il se dégage des vapeurs d'acide acétique. Si on le traite par le perchlorure de fer, il se produit une coloration brune. Un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse chauffé de même dégage des vapeurs blanches épaisses, douées d'une odeur d'ail caractéristique, qui sont un mélange de cacodyle $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{As}^2$ et d'oxyde de cacodyle $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{As}^2\text{O}^2$.

1220. Usages de l'acide acétique. — L'acide acétique ordinaire

sert à la préparation des acétates. Au maximum de concentration, il est employé en photographie et dans les laboratoires. Le vinaigre de vin ou de bière est utilisé pour les usages culinaires.

1221. Préparation du vinaigre. — L'oxydation est due à la présence

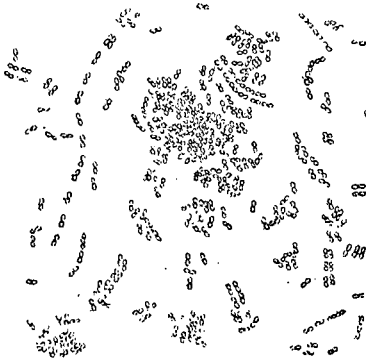


Fig. 594. — Mycoderme du vinaigre.

du *mycoderme du vinaigre* (fig. 594), qui se développe en pellicule mince à la surface des liquides alcooliques contenant des matières albuminoïdes et des phosphates. Ce mycoderme, en se développant au contact de l'air, prend l'oxygène pour le fixer sur l'alcool et transformer ce liquide en acide acétique. Les parties du mycoderme immergées dans le liquide n'ayant plus le contact de l'air n'agissent pas. Il faut éviter que l'action se prolonge trop, car, dès qu'il

n'y a plus d'alcool, l'activité du mycoderme détermine l'oxydation de l'acide acétique lui-même et sa transformation en eau et acide carbonique.

1° PROCÉDÉ ORLÉANAIS. — Dans des tonneaux de 230 litres environ de

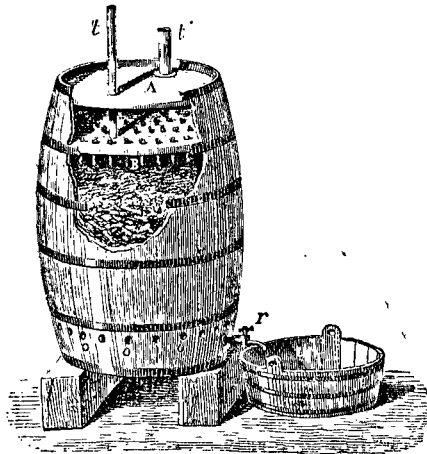


Fig. 395. — Acétification de l'alcool.

capacité, rangés dans un hangar, et maintenus à une température d'environ 30°, on verse d'abord 100 litres de vinaigre, puis dix litres de vin. La fermentation acétique se développe, et au bout d'un mois environ on retire 10 litres de vinaigre que l'on remplace par 10 litres de vin. Une fois ainsi en travail, chaque tonneau fournit 10 litres de vinaigre tous les huit jours. Ce procédé ne s'applique qu'au vin. Il donne d'ailleurs du vinaigre de bonne qualité.

2° PROCÉDÉ ALLEMAND. —

On emploie un grand tonneau (fig. 395) divisé par deux cloisons horizontales en trois compartiments. Dans le compartiment moyen se trouvent des copeaux de hêtre; des ouvertures *o*, pratiquées latéralement, permettent l'accès de l'air, qui, après avoir passé à travers les copeaux:

s'échappe par le tube *t*. Ce compartiment moyen communique avec la partie supérieure par de petites ouvertures, fermées partiellement à l'aide de ficelles retenues par un nœud fait à leur extrémité. Le liquide versé dans le compartiment supérieur coule goutte à goutte sur les copeaux, qui se recouvrent bien vite d'un voile de mycoderme du vinaigre; l'acétification se fait rapidement, et le vinaigre descend dans le compartiment inférieur, d'où on le soutire de temps en temps.

Ce procédé est très expéditif. Mais, par suite de l'activité même de l'acétification, il y a élévation de température, et perte d'une certaine quantité d'alcool entraîné par le courant d'air. Enfin, ce vinaigre n'a pas l'arôme agréable que le vinaigre de vin doit aux principes volatils qu'il a conservés à la température basse où on le prépare.

3° PROCÉDÉ PASTEUR. — M. Pasteur a indiqué un procédé qui présente les avantages des deux précédents sans en avoir les inconvénients. On opère l'acétification du vin en le mettant dans de larges cuves peu profondes, où le liquide a peu d'épaisseur, mais présente une surface libre considérable. On sème le mycoderme à la surface de ce liquide en prenant, à l'aide d'une baguette, la plante jeune et très-active dans une cuve fermentant depuis 2 à 3 jours.

La cuve est couverte pour éviter les pertes par évaporation. On peut ainsi obtenir chaque jour 12 à 15 hectolitres de vinaigre avec un matériel qui n'en donnerait que 2 à 3 hectolitres par le procédé orléanais ordinaire. À la fin de chaque opération, on nettoie la cuve; de cette façon, on évite la présence des arguillules du vinaigre qui se développent souvent dans les tonneaux des vinaigreries d'Orléans et arrêtent l'acétification.

1222. Acétate de soude ($\text{NaO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}^5 + 3\text{H}^2\text{O}^2$). — Il s'obtient en saturant par le carbonate de soude l'acide acétique produit en grand dans la distillation du bois; il cristallise en prismes obliques à base rhombe. Chauffés, ces cristaux fondent au-dessous de 100° dans leur eau de cristallisation. — Ce corps est employé en médecine. C'est un antiseptique à l'aide duquel on conserve les viandes et les légumes (M. Sacc).

1223. Acétate d'alumine. — Ce sel, employé comme mordant en teinture, se prépare en traitant l'acétate neutre de plomb par le sulfate d'alumine ou par l'alun de potasse. Dans ce dernier cas, l'acétate d'alumine est mêlé avec de l'acétate de potasse¹.

1224. Acétate neutre de plomb ($\text{PbO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}^5 + 3\text{HO}$). — Ce sel,

¹ En dissolvant 1 kilogramme d'alun dans 40 kilogrammes d'eau et mêlant à cette liqueur une dissolution de 1 kilogramme d'acétate de plomb dans 40 kilogrammes d'eau, on obtient un bain d'acétate d'alumine, employé pour donner aux étoffes la propriété d'être imperméables à l'eau, tout en laissant passer les gaz de la transpiration.

On trempe les vêtements dans ce bain et on les y laisse quelques minutes, de manière que le liquide les imprègne complètement, puis on les laisse sécher à l'air à la température ordinaire. L'étoffe se trouve recouverte d'un sous-acétate d'alumine, espèce de corps gras qui n'est pas mouillé par l'eau. C'est par ce procédé, utilisé d'abord à Marseille, que l'on prépare les manteaux appelés *waterproofs*.

appelé autrefois sel de Saturne, s'obtient en dissolvant la litharge dans l'acide acétique. Il cristallise en prismes obliques à base rhombe. Il se dissout dans la moitié de son poids d'eau froide. Sa dissolution a une saveur sucrée et astringente. Le sel fond à 73° dans son eau de cristallisation (fusion aqueuse); il perd à 100° son eau de cristallisation et un peu d'acide, puis il fond de nouveau à 180° (fusion ignée). Il est employé pour la préparation du chromate de plomb et de l'acétate d'alumine.

ACÉTATE BIBASIQUE. — Lorsqu'on fait bouillir 1 équivalent d'acétate neutre avec 1 équivalent de massicot, on obtient un acétate basique qui cristallise; il a pour formule $PbO, C^4H^5O^5 + PbO, HO + 3HO$.

ACÉTATE TRIBASIQUE ($PbO, C^4H^5O^5 + 2PbO, HO + 4HO$). — Ce corps s'obtient en faisant digérer 7 parties de massicot avec 6 parties d'acétate neutre. La solution est fortement alcaline. Traitée par un courant d'acide carbonique, elle donne du carbonate de plomb et se transforme en acétate neutre. Cette réaction est utilisée dans la préparation de la céruse.

EXTRAIT DE SATURNE. — Ce composé, employé en médecine, s'obtient en faisant bouillir 3 parties d'acétate neutre cristallisé avec une partie de litharge et 9 parties d'eau, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un dépôt blanc insignifiant, qui est du carbonate de plomb. Quelques gouttes de la liqueur limpide, versées dans l'eau ordinaire, y produisent un trouble qui est dû à la formation de carbonate et de sulfate de plomb résultant de la décomposition de l'acétate de plomb par les sulfates et carbonates de l'eau courante. — L'eau blanche s'obtient en versant de 10 à 30 grammes d'extrait de Saturne dans 1 litre d'eau de rivière.

1225. Acétate neutre de cuivre $CuO, C^4H^5O^5 + HO$. — Ce sel, appelé *verdet*, s'obtient en mêlant des dissolutions chaudes d'acétate de soude et de sulfate de cuivre. Il cristallise, par refroidissement, en prismes obliques à base rhombe d'un vert bleuâtre. Il est soluble dans 3 fois son poids d'eau bouillante; sa solution étendue se décompose peu à peu à l'ébullition en acétate tribasique et acide acétique.

Chauffés, les cristaux perdent leur eau vers 140°, puis se décomposent vers 240°, en laissant dégager de l'acide acétique qui entraîne un peu d'acétate de sous-oxyde de cuivre et un peu d'acétone. Il reste dans la cornue du cuivre métallique très-divisé et mêlé de charbon. Le liquide rectifié constitue le *vinaigre radical*.

1226. Vert-de-gris. — Le vert-de-gris est un acétate bibasique $CuO, C^4H^5O^5 + CuO, HO + 5HO$ que l'on obtient, aux environs de Montpellier et dans le midi de la France, en abandonnant à l'air des lames de cuivre empilées avec du marc de raisin. Peu à peu, l'alcool qui imprègne le marc de raisin s'oxyde et passe à l'état d'acide acétique; le cuivre passe à l'état d'oxyde, qui se combine à l'acide. Au bout de quelques semaines, le métal est recouvert d'une croûte bleuâtre de vert-de-gris. On la détache, on la pétrit avec un peu de vinaigre et on en forme des boules qu'on livre au commerce. Ce sel est employé en médecine pour

former des emplâtres et des onguents. Le vert-de-gris est utilisé en peinture et pour la teinture en noir.

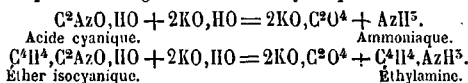
VERT DE SCHWEINFURT. — Pour obtenir l'acéto-arsénite de cuivre (*vert de Schweinfurt*), on dissout dans 1 litre d'eau bouillante 80 gr. d'acide arsénieux, puis on y ajoute 100^{gr} de verdet pulvérisé et délayé dans l'eau. Après une ébullition prolongée, on a une belle poudre verte employée en peinture et pour les papiers peints ou les feuilles artificielles.

COMPOSÉS AZOTÉS.

1227. Composition. — À l'alcool correspondent des composés azotés, les uns basiques, les autres neutres. Les composés basiques (*ammoniaques composées*) peuvent être représentés par la combinaison de 1 équivalent d'alcool $C^4H^4(H^2O^2)$ avec 1 équivalent d'ammoniaque AzH^3 et élimination de H^2O^2 . Les composés neutres (*amides et nitriles*) peuvent être représentés par la combinaison de 1 équivalent d'acide avec 1 équivalent d'ammoniaque et élimination de H^2O^2 ou de $2H^2O^2$.

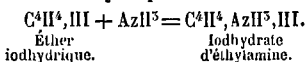
AMMONIAQUES COMPOSÉES (AMINES).

1228. Éthylamine ($C^2H^4, Az=C^4H^4, AzH^3$). — 1° En 1849, M. Wurtz a obtenu l'*éthylamine* par la réaction de la potasse sur l'éther isocyanique; c'est une réaction analogue à celle qui donne l'ammoniaque ordinaire quand la potasse réagit sur l'acide cyanique :



Les produits AzH^3 et $(C^4H^4)AzH^3$ de ces deux réactions présentent entre eux les mêmes relations de composition que l'acide cyanique et l'éther isocyanique qui leur ont donné naissance; ils diffèrent entre eux, comme ces derniers, par C^4H^4 .

En 1850, M. Hofmann obtint les ammoniaques composées par un procédé plus général et qui montre bien comment elles dérivent de l'alcool: il consiste à faire agir à 100°, en tubes scellés, une solution alcoolique d'ammoniaque sur l'éther iodhydrique :



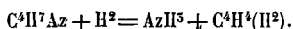
L'éthylamine $C^4H^4Az=(C^4H^4)AzH^3$ est ensuite mise en liberté par la chaux.

L'éthylamine résulte aussi (**1185**) de l'action de AzH^3 sur l'éther nitrrique; c'est encore un procédé général de préparation des amines.

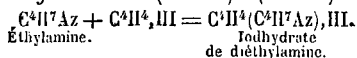
PROPRIÉTÉS. — L'éthylamine est liquide, incolore, très-mobile, bouillant à 18°,4. Sa densité à 0° est 0,7; sa densité de vapeur est 1,57. Elle a l'odeur de l'ammoniaque; elle est inflammable. Elle agit, comme l'ammoniaque, sur les dissolutions des sels métalliques.

Traitée par une solution saturée d'acide iodhydrique, en vase clos, à

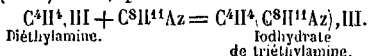
280°, elle fixe 4 vol. d'hydrogène et reproduit l'ammoniaque et le carbure saturé :



1229. Diéthylamine. — Si on fait agir cette base sur un équivalent d'éther iodhydrique, on obtient, par une réaction semblable à la première, une nouvelle base, la *diéthylamine* $C^4H^4(C^2H^7Az) = (C^2H^7Az)^2AzH^3$, qui bout à 57° :



1230. Triéthylamine. — Cette dernière, en réagissant sur l'éther iodhydrique, donne par une réaction semblable la *triéthylamine* $C^4H^4(C^2H^{11}Az) = (C^2H^{11}Az)^3AzH^3$, qui bout à 91° :



Remarque. — Dans l'action de la solution alcoolique d'ammoniaque sur l'éther iodhydrique il se produit à la fois de l'éthylamine, de la diéthylamine et de la triéthylamine. On les sépare par distillation fractionnée.

De là leur nom d'*ammoniaques composées* ou d'*amines*.

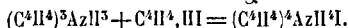
On appelle *amine primaire* celle qui résulte de la substitution de 4 vol. d'ammoniaque à 4 vol. de vapeur d'eau dans 1 équiv. d'alcool.

On nomme *amine secondaire* celle qui résulte de la substitution de 4 vol. d'amine primaire à 4 vol. de vapeur d'eau, dans 1 équiv. d'alcool.

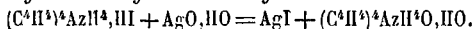
On appelle enfin *amine tertiaire* celle qui résulte de la substitution de 4 vol. d'amine secondaire à 4 vol. de vapeur d'eau dans 1 équiv. d'alcool.

Ces ammoniaques composées ont toutes la même basicité que l'ammoniaque ordinaire; elles saturent un équiv. d'acide monobasique.

1231. Oxyde de tétréthylammonium $(C^4H^4)^4AzH^4O,IIO$. — Enfin, M. Hofmann, en faisant réagir la triéthylamine sur l'éther iodhydrique, a obtenu par leur combinaison l'*iodure de tétréthylammonium*, que l'on peut regarder comme l'iodure d'un radical analogue à l'ammonium :



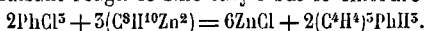
Ce composé, traité par l'hydrate d'oxyde d'argent, a donné de l'iodure d'argent et l'*hydrate d'oxyde de tétréthylammonium* :



PROPRIÉTÉS. — Cet hydrate présente le même aspect que l'hydrate de potasse; il est solide, fond sous l'influence de la chaleur et peut être coulé en plaques comme l'hydrate de potasse. Il se comporte comme la potasse et non plus comme l'ammoniaque : ainsi, quand on le fait réagir sur un éther composé, il le saponifie comme la potasse, en régénérant l'alcool, tandis que l'ammoniaque donne dans ces conditions une amide.

1232. Phosphines. — Le phosphure d'hydrogène PH^3 , qui est l'analogue de l'ammoniaque AzH^3 , peut aussi donner des composés qui dérivent de l'alcool par la substitution de 4 vol. de PH^3 ou d'un composé analogue à 4 vol. de vapeur d'eau. Ces composés ne diffèrent de PH^3 que par l'addition de un ou plusieurs équivalents de C^4H^4 .

La *triéthylphosphine* a été découverte, en 1846, par M. Paul Thénard, qui l'obtenait par la réaction de l'éther chlorhydrique sur le phosphure de calcium au rouge. En 1855, MM. Cahours et Hofmann l'obtinrent plus facilement en faisant réagir le zinc-éthyle sur le chlorure de phosphore :



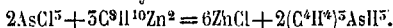
C'est un liquide incolore, à odeur d'ail, bouillant à 128°.

Depuis, M. Hofmann a préparé la *monéthylphosphine* et la *diéthylphosphine* en chauffant à 150°, pendant 6 heures, dans un tube scellé, un mélange de 4 parties d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré (iodure de phosphonium) avec 4 parties d'éther iodhydrique et 1 partie d'oxyde de zinc.

La *monéthylphosphine* bout à 25°; la *diéthylphosphine* bout à 85°.

La triéthylphosphine, traitée par l'éther iodhydrique, donne l'iodure de tétréthylphosphonium. Celui-ci, par l'hydrate d'oxyde d'argent, donne l'oxyde de tétréthylphosphonium.

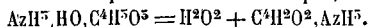
1233. Arsines. — MM. Cahours et Hofmann ont obtenu la *triéthylarsine* en chauffant le zinc-éthyle avec du chlorure d'arsenic :



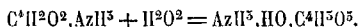
C'est un liquide incolore, dont la densité à 0° est 1,15 et qui bout à 180°.

AMIDES. — NITRILE.

1234. Acétamide $\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^2, \text{AzH}^5$. — L'acétamide est représentée par la combinaison de l'acide acétique avec l'ammoniaque, moins H^2O^2 .

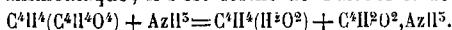


Au contact de l'eau, l'acétamide reprend H^2O^2 et reproduit l'acétate d'ammoniaque :



Pour préparer l'acétamide on met dans une cornue de verre tubulée de l'acide acétique cristallisable, on le sature de gaz ammoniac sec, puis on distille: il passe d'abord de l'eau, on remplace le récipient quand la température dépasse 200°; on recueille alors de l'acétamide.

Ce composé a été obtenu en 1847 par MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, en chauffant à 100°, en tubes scellés, l'éther acétique avec une solution concentrée d'ammoniaque; il s'est formé de l'alcool et de l'acétamide :

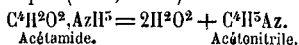


C'est un corps solide, cristallin, incolore, fondant à 78° et bouillant à 222°.

1235. Acétamide secondaire. — L'acétamide en réagissant sur le chlorure acétique donne la *diacétamide* $(\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^2)^2\text{AzH}^5$.

1236. Acétamide tertiaire. — La diacétamide réagissant sur le chlorate acétique donne la *triacétamide* $(\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^2)^3\text{AzH}^5$.

1237. Acétonitrile $\text{C}^4\text{H}^5\text{Az}$. — En traitant l'acétamide par de l'acide phosphorique anhydre, MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, ont enlevé à cet acétamide 2 équiv. d'eau, et obtenu l'acétonitrile $(\text{C}^4\text{H}^5\text{Az})$, identique à l'éther méthylcyanhydrique $(\text{C}^2\text{H}^2, \text{C}^2\text{AzH})$:



Acétamide.

Acétonitrile.

CHAPITRE III

ESPRIT DE BOIS (ALCOOL MÉTHYLIQUE) — ÉTHERS COMPOSÉS
ÉTHERS SIMPLES — ÉTHERS MIXTES — ALDÉHYDE MÉTHYLIQUE — ACIDE FORMIQUE
MÉTHYLAMINES — FORMAMIDE — FORMONITRILE — ALCOOLS HOMOLOGUES (SÉRIE GRASSE)
ÉTHERS COMPOSÉS — ÉTHERS SIMPLES — ÉTHERS MIXTES — OLÉFINES,
PARAFFINES — ALDÉHYDES. — ACÉTONES. — ACIDES GRAS
AMMONIAQUES COMPOSÉS — AMIDES — NITRILES.

1238. Généralisation du mot alcool. — Un travail publié en 1855 par MM. Dumas et Péligot, sur la nature de l'esprit de bois, a fait époque dans la science. Il a montré que ce corps se place, par ses réactions caractéristiques, à côté de l'alcool ordinaire ou esprit-de-vin. Ce dernier n'est donc pas seulement un corps remarquable par ses propriétés, c'est le type d'une classe de composés; c'est ce que nous allons constater.

ESPRIT DE BOIS OU ALCOOL MÉTHYLIQUE $C^2H^4O^2 = C^2H^2(H^2O^2)$

Cet alcool C^2H^2, H^2O^2 diffère de l'hydrure de méthylène $C^2H^4 = C^2H^2, H^2$ par la substitution de 4 volumes de vapeur d'eau à 4 volumes d'hydrogène, exactement comme l'alcool ordinaire C^2H^4, H^2O^2 diffère de l'hydrure d'éthylène C^2H^4, H^2 .

1239. Préparation. — Lorsqu'on distille le bois dans une cornue de fonte (1215), il reste un résidu de charbon, et il se dégage des produits volatils formés de goudron, d'eau, d'acide acétique, de produits ammoniacaux et d'un liquide plus volatil que l'on a appelé *esprit de bois*. Ce corps forme environ $\frac{1}{100}$ du produit distillé. Les produits liquides, séparés des goudrons, sont soumis à une nouvelle distillation dans la chaudière *a* (fig. 396) chauffée par un serpentín à vapeur. Les produits volatils arrivent dans la chaudière *c* qui contient de l'eau, de la chaux et du sulfate de soude maintenus en suspension par un agitateur mécanique *d*; les vapeurs d'acide acétique se transforment en acétate de chaux, puis en acétate de soude, tandis que les vapeurs non acides vont se rendre dans un serpentín refroidi où elles se condensent; elles contiennent tout l'esprit de bois. On le rectifie sur de la chaux vive en ne conservant que les premiers produits de la distillation.

On le traite ensuite par l'acide sulfurique qui sépare des produits goudronneux, et on rectifie de nouveau sur la chaux vive.

Pour avoir l'esprit de bois pur du commerce, on mêle l'esprit brut avec du chlorure de calcium, qui forme un composé $CaCl + 2C^2H^4O^2$ facile à séparer, et se détruisant quand on le distille à 65° sur de la chaux vive.

L'esprit de bois chimiquement pur s'obtient en éthérifiant d'abord l'esprit de bois du commerce par un acide, comme l'acide oxalique, par exemple. On prépare ainsi un éther oxalique solide, cristallisé, que l'on débarrasse des matières étrangères par compression entre des

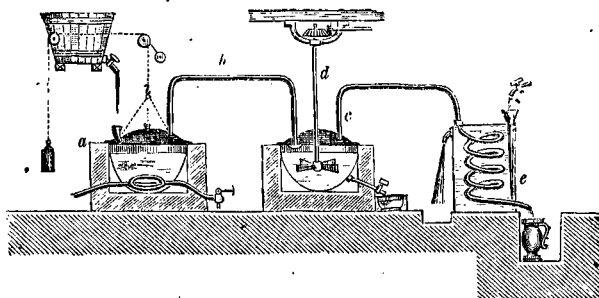


Fig. 396. — Extraction de l'esprit de bois.

feuilles de papier à filtre. On décompose ensuite par la potasse l'éther ainsi formé, et on obtient de l'oxalate de potasse et de l'alcool méthylique.

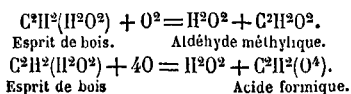
M. Berthelot a fait la synthèse de l'esprit de bois en partant de C^2H^4 .

1240. Propriétés physiques. — L'esprit de bois pur est un liquide incolore, d'une odeur agréable et éthérée. L'odeur désagréable de l'esprit de bois brut est due à des impuretés. Sa densité à 0^0 est 0,814. Il bout à $66^0,5$, sa densité de vapeur est 1,12. L'ébullition se fait avec difficulté et des soubresauts que l'on évite en ajoutant au liquide des fils de platine. Il se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther; il dissout les huiles, les matières grasses, les résines et les matières colorantes.

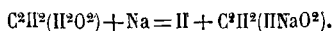
L'esprit de bois impur, étant moins cher que l'alcool ordinaire, est fréquemment employé à la place de celui-ci pour la préparation des vernis.

1241. Propriétés chimiques. — ACTION DE LA CHALEUR. — Les vapeurs d'alcool méthylique donnent au rouge $C^2O^2 + H^4$; une partie de cet alcool se décompose en même temps en $C^2H^4 + C^2O^4 + H^4$, tandis qu'une autre donne $C^2H^2 + H^2 + 2H^2O^2$ et tous les dérivés de ces corps.

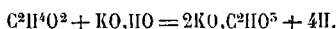
ACTION DE L'OXYGÈNE. — L'esprit de bois brûle au contact de l'air avec une flamme bleue. En présence de l'air et de la mousse ou du noir de platine, les vapeurs d'esprit de bois subissent une combustion lente comme l'alcool ordinaire, et donnent de l'eau et de l'aldéhyde (et surtout son polymère le *trioxyméthylène* $C^6H^6O^6$), en même temps que de l'eau et de l'acide formique :



Le sodium donne, avec l'esprit de bois, de l'alcool méthylique sodé :



L'alcool méthylique, en passant sur de la chaux potassée légèrement chauffée, donne de l'hydrogène et du formiate de potasse :



Il se combine à froid avec la baryte en formant un composé défini qui a pour formule $BaO + C^2H^4O^2$; il se combine également avec le chlorure de calcium et donne le composé $CaCl + 2C^2H^4O^2$, dont on utilise la production dans la purification de l'esprit de bois (1239).

Distillé avec du chlorure de chaux, il donne du chloroforme.

ACTION DES ACIDES. — L'alcool méthylique se conduit avec les acides comme l'alcool ordinaire; il donne avec les oxacides des éthers composés et avec les hydracides des éthers simples.

ÉTHÉR MIXTE. — Si, au lieu de remplacer H^2O^2 par 1 éq. d'acide monobasique, on le remplace par 1 éq. d'un alcool, on a un éther mixte, dont l'éther méthylique $C^2H^2(C^2H^4O^2)$ est le type.

COMPOSÉS AZOTÉS. — A cet alcool correspondent des ammoniacques composés, telles que la méthylamine, une amide, la formamide et un nitrile.

ÉTHERS.

1242. Éthers composés. — Éther méthylnitrique $C^2H^2(AzO^5,HO)$. — On fait d'abord un mélange de 250^{gr} d'esprit de bois avec 580^{gr} d'acide sulfurique concentré, puis on fait couler en mince filet ce mélange froid sur 550^{gr} de nitrate de potasse contenu dans une cornue tubulée chauffée au bain-marie à 80° et communiquant avec un serpentín refroidi.

On le débarrasse par décantation de l'eau acide et de l'excès d'esprit de bois entraîné; on achève de le purifier en le faisant digérer avec du chlorure de calcium en fragments.

PROPRIÉTÉS. C'est un liquide incolore dont la densité est 1,182 à 22°. Il bout à 66°. A l'état liquide il paraît sans danger, mais sa vapeur, à une température qui ne dépasse pas 150°, détone avec une violence singulière (Dumas et Péligot).

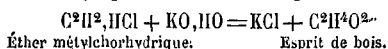
1243. Éther méthylloxalique $(C^2H^2)^2C^4H^2O^8$. — On le prépare en chauffant dans une cornue (fig. 122) parties égales d'alcool méthylique, d'acide oxalique et d'acide sulfurique; on recueille dans le récipient d'abord de l'eau et de l'alcool, puis de l'éther méthylloxalique en belles lamelles cristallines que l'on sépare par décantation.

1244. Éthers simples. Éther méthylechlorhydrique C^2H^2,HCl . — On le prépare en chauffant dans une cornue 100^{gr} d'esprit de bois avec 300^{gr} d'acide sulfurique et 300^{gr} de chlorure de sodium. On peut également éthérifier directement l'alcool méthylique par le gaz acide

chlorhydrique. Le gaz qui se dégage est lavé, séché, et recueilli sur le mercure, ou condensé dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium cristallisé ¹.

PROPRIÉTÉS. — C'est un gaz incolore, d'une odeur agréable. Liquéfié, il bout à -25° . La tension de sa vapeur est de 2^{mm} , 48 à 0° ; elle est de 4^{mm} , 11 à 15° ; de 5^{mm} , 62 à 25° et de 6^{mm} , 05 à 30° . En faisant passer un courant d'air sec dans l'éther méthylchlorhydrique liquide, on obtient un abaissement de température à -55° . L'eau en dissout 4 fois son volume à 15° . Il est très-soluble dans l'alcool. Sa vapeur se décompose, en passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, en acide chlorhydrique, hydrure de méthylène et autres carbures d'hydrogène:

Chauffé avec une dissolution concentrée de potasse caustique, il se change en alcool méthylique et chlorure de potassium :



L'éther méthylchlorhydrique est employé pour transformer le violet de Paris en vert lumière.

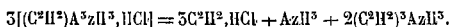
ACTION DU CHLORE. — Le chlore attaque l'éther méthylchlorhydrique à la lumière solaire et donne par substitution $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$, C^2HCl^3 et C^2Cl^4 .

Le plus important de ces composés est le chloroforme C^2HCl^3 .

1245. Chloroforme (C^2HCl^3). — Ce corps, découvert en 1831 par

¹ M. Vincent prépare aujourd'hui beaucoup d'éther méthylchlorhydrique à l'aide des produits volatils de la distillation des vinasses de betterave (663). Le produit brut de la condensation des vapeurs, fournies par la distillation des vinasses, est saturé par de l'acide sulfurique.

En concentrant par distillation le liquide ainsi obtenu, on recueille des vapeurs d'alcool méthylique et d'éther méthylcyanhydrique (qui, traité par la chaux, donne de l'ammoniaque et de l'acétate de chaux). Le liquide ainsi concentré donne par cristallisation du sulfate d'ammoniaque et des eaux mères qui renferment la triméthylamine à l'état de sulfate impur noirâtre. Ces eaux mères, chauffées avec la chaux éteinte, dégagent la triméthylamine que l'on recueille dans l'acide chlorhydrique du commerce. En soumettant à la distillation le chlorhydrate ainsi obtenu, et élevant progressivement la température jusqu'à 325° , on transforme toute la matière par simple distillation en un mélange d'ammoniaque, de triméthylamine et d'éther méthylchlorhydrique ou chlorure de méthyle :



Ce mélange gazeux reçu dans l'acide chlorhydrique ordinaire y abandonne l'ammoniaque et la triméthylamine, tandis que le chlorure de méthyle est recueilli dans un gazomètre sur l'eau. Une pompe aspirante et foulante permet de le comprimer de manière à produire sa liquéfaction à la température ordinaire dans des réservoirs métalliques. La nouvelle dissolution de chlorhydrate de méthylamine mêlé de chlorhydrate d'ammoniaque, concentrée par ébullition jusqu'à 140° , donne, par refroidissement, du chlorhydrate d'ammoniaque; l'eau mère sera décomposée par la distillation comme le chlorhydrate de triméthylamine primitif.

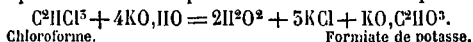
Si, au lieu d'opérer la distillation du chlorhydrate de triméthylamine à 325° , on avait chauffé seulement jusqu'à 285° , il aurait distillé de la triméthylamine libre et de l'éther méthylchlorhydrique; il serait resté dans la cornue du chlorhydrate de monométhylamine et du chlorhydrate d'ammoniaque. En traitant ce résidu par l'alcool absolu, on dissout le chlorhydrate de monométhylamine, qui permet d'obtenir la monométhylamine pure.

MM. Soubeiran et Liebig, s'obtient en grand en chauffant dans un alambic (*fig. 70*) 10 kil. de chlorure de chaux avec 3 kil. de chaux éteinte, 60 litres d'eau et 2 kil. d'esprit de bois ou d'alcool ordinaire¹. On chauffe à 80°; la réaction commence et se continue quand on éloigne le feu. $C^2H^4O^2 + 4Cl = C^2HCl^3 + HCl + H^2O^2$. On arrête la distillation quand il a distillé 2 ou trois litres de liquide. La partie supérieure du produit est de l'eau avec de l'alcool et un peu de chloroforme; la couche inférieure est du chloroforme qu'on lave à l'eau et au carbonate de potasse. On le rectifie sur le chlorure de calcium.

PROPRIÉTÉS. — C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité est 1,48; il se solidifie à - 70 (M. Berthelot), et bout à 60°,8; il brûle difficilement. Un morceau d'étoffe ou une mèche de coton, imprégné de chloroforme, brûle avec une flamme fuligineuse.

Le chloroforme dissout le soufre, le phosphore, l'iode et les corps gras

Il se décompose à l'ébullition par une solution alcoolique de potasse :



Chloroforme.

Formiate de potasse.

USAGES. — Le chloroforme est employé en médecine comme anesthésique; il agit comme l'éther (1202), mais d'une manière beaucoup plus énergique: aussi ne doit-on l'employer qu'à faible dose, si l'on veut éviter les accidents mortels résultant de la paralysie du cœur. On l'utilise actuellement, même pour des opérations chirurgicales prolongées, en ayant la précaution d'injecter préalablement sous la peau 0^{gr},02 de chlorhydrate de morphine; l'inhalation de très-petites quantités de chloroforme suffit alors pour déterminer l'insensibilité, ou pour la rétablir rapidement, si elle cesse dans le courant de l'opération. Le chloroforme empêche les fermentations dues aux organismes animés (Müntz).

1246. Éthers méthylbromhydrique et méthylodhydrique.

— Ces éthers se préparent par l'action du brome ou de l'iode et du phosphore amorphe sur l'esprit de bois, comme les éthers correspondants de l'alcool ordinaire (1193).

Le brome, en agissant sur l'éther bromhydrique, et l'iode sur l'éther iodhydrique, donnent le *bromoforme* et l'*iodoforme*.

Éthers mixtes.

1247. Éther méthylique $C^4H^6O^2 = C^2H^2(C^2H^4O^2)$. — MM. Dumas et Péligot l'ont obtenu en chauffant à 125° dans un ballon (*fig. 198*) 100^{gr} d'esprit de bois et 200^{gr} d'acide sulfurique concentré. Le gaz, lavé dans une dissolution de potasse, est recueilli sur le mercure.

PROPRIÉTÉS. — Cet éther ($C^4H^6O^2$), isomère de l'alcool ordinaire, est un gaz incolore doué d'une odeur éthérée agréable. Il est soluble dans l'al-

¹ L'alcool ordinaire est transformé par le chlorure de chaux en chloral $C^2HCl^3O^2$. Celui-ci, en présence de la chaux, se dédouble en chloroforme et en formiate de chaux (M. Personne).

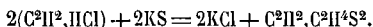
cool et l'éther. L'eau en dissout 37 fois son volume à 18°. Il se liquéfie à — 21°. Le froid produit par son évaporation est utilisé pour la conservation des substances alimentaires (Appareil Tellier).

Le chlore donne des produits de substitution : $C^4H^4Cl^2O^2, C^4Cl^6O^2$.

L'éther méthylique se combine avec l'acide sulfurique anhydre pour former l'éther méthylsulfurique neutre $(C^2H^2)^2H^2O^2, S^2O^6$.

Il est rapidement absorbé à froid par l'acide sulfurique monohydraté et forme l'acide *sulfométhylrique* ou *méthylsulfurique* $C^2H^2(H^2O^2, S^2O^6)$.

1248. Éther méthylique sulfuré $C^2H^2(C^2H^4S^2)$. — Un courant d'éther méthylchlorhydrique, passant dans une dissolution alcoolique de sulfure de potassium, donne de l'éther méthylique sulfuré :



Éther méthylchlorhydrique. Éther méthylique sulfuré.

1249. Acide méthylsulfurique ou mercaptan méthylique $C^2H^4S^2$. — L'éther méthylchlorhydrique donne avec une solution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium, le *mercaptan méthylique* :



Éther méthylchlorhydrique. Sulfhydrate méthylique.

1250. Zinc méthyle $C^4H^6Zn^2$. — L'éther méthyliodhydrique, traité par le zinc, donne le *zinc-méthyle* ($C^4H^6Zn^2$), analogue au zinc-éthyle (1205) et donnant, dans les mêmes conditions, l'*hydrure de méthylène* C^2H^4 , l'*hydrure d'éthylène* C^4H^6 et les *radicaux organométalliques*.

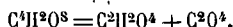
PRODUITS D'OXYDATION DE L'ESPRIT DE BOIS.

1251. Aldéhyde méthylique $C^2H^2O^2$. — Cet aldéhyde s'obtient par la combustion lente de l'alcool méthylique en présence d'une spirale de platine ; il se polymérise en donnant le *trioxyméthylène* $C^6H^6O^6$.

ACIDE FORMIQUE ($C^2H^2O^4$)

1252. Production et préparation. — L'acide formique se produit dans l'oxydation de l'esprit de bois, soit au contact de l'air et du noir de platine, soit au contact de la potasse légèrement chauffée (1241) ; il existe dans les fourmis rouges.

On le prépare par la décomposition de l'acide oxalique chauffé avec de la glycérine (M. Berthelot) :



M. Lorin prépare l'acide formique à 56 p. 100 d'acide réel en mettant dans une grande cornue tubulée, de la glycérine et de l'acide oxalique cristallisé. On chauffe au bain-marie, la réaction commence vers 80° et s'accélère vers 87° ; on ajoute de nouveau l'acide oxalique cristallisé quand le dégagement d'acide carbonique se ralentit.

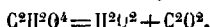
En soumettant cet acide à des rectifications successives, on l'amène

à contenir 75 p. 100 d'acide réel. On l'amène à être cristallisable en le desséchant par un contact prolongé avec l'acide oxalique déshydraté.

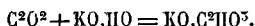
L'acide formique se produit encore dans l'oxydation d'un grand nombre de matières organiques, telles que l'amidon et le sucre, par le mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

1253. Propriétés physiques. — L'acide formique est un liquide incolore d'une saveur acide et d'une odeur piquante. Il cristallise à $+8^{\circ},6$ (M. Berthelot) et bout à 99° ; sa densité à 0° est 1,22. Il est très-soluble dans l'eau. Il dégage de la chaleur en se décomposant.

1254. Propriétés chimiques. — Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, il se dédouble en eau et en oxyde de carbone¹ :

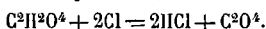


M. Berthelot a fait la synthèse de l'acide formique par la réaction inverse, en chauffant, dans un ballon scellé, de l'oxyde de carbone avec une solution concentrée de potasse :



C'est un corps très-réducteur. Si on chauffe dans un tube, fermé par un bout, de l'acide formique avec de l'azotate d'argent, il se produit un dépôt d'argent métallique et il y a dégagement d'acide carbonique.

Le chlore s'empare de l'hydrogène de l'acide hydraté, et détermine la production de l'acide carbonique :

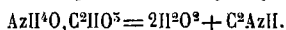


1255. Caractère des formiates. — L'acide formique est un acide puissant qui donne avec les bases des sels cristallisés moins solubles que les acétates et réduisant par l'ébullition les sels d'argent et ceux de mercure. Les formiates sont décomposables par la chaleur.

Les formiates alcalins chauffés avec un excès d'alcali donnent un carbonate et de l'hydrogène.

Le formiate de chaux donne, sous l'influence de la chaleur, de l'alcool méthylique et de l'aldéhyde méthylique.

Le formiate d'ammoniaque chauffé brusquement à 200° donne de l'eau et du nitrile formique identique à l'acide cyanhydrique (Pelouze).



On a une réaction inverse quand on chauffe l'acide cyanhydrique avec de l'eau et un acide énergique (456).

L'acide formique donne des éthers avec les divers alcools; l'éther éthylformique est employé pour donner à l'alcool l'odeur et la saveur du rhum.

COMPOSÉS AZOTÉS BASIQUES.

1256. Méthylamine $(C^2H^2)AzH^3$. — On l'obtient : 1° en traitant par l'ammoniaque dans des tubes scellés, à 100° , l'éther méthylnitrique ou

¹ Vers la fin de la réaction il se produit de l'acide carbonique et de l'hydrogène.

l'éther méthylchlorhydrique. Dans ce cas, il se forme en même temps de la diméthylamine et de la triméthylamine que l'on sépare par distillation fractionnée; 2° en décomposant, par la potasse, l'éther méthylcyanique préparé en distillant 2 parties de méthylsulfate de potasse avec une partie de cyanate de potasse sec.

C'est un gaz incolore, qui se liquéfie un peu au-dessous de 0°; il a l'odeur de l'ammoniaque et de la marée. L'eau en dissout 1150 fois son volume à 12°. Il est inflammable et brûle avec une flamme livide. — Ce gaz se combine à volume égal avec l'acide chlorhydrique comme l'ammoniaque et comme l'éthylamine.

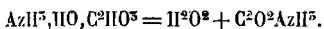
Sa dissolution précipite les oxydes métalliques; elle précipite les sels de cuivre et redissout, comme l'ammoniaque et comme l'éthylamine, l'oxyde précipité, en donnant une coloration bleue.

La diméthylamine $(C^2H^2)AzH^3$ et la triméthylamine $(C^2H^2)^3AzH^3$ sont liquides. Cette dernière bout à 8° (M. G. Vincent). On obtient de grandes quantités de méthylamines dans la distillation des vinasses de betterave.

La triméthylamine existe dans les fleurs de l'aubépine, les fruits du sorbier, la saumure des harengs; elle est employée en médecine contre le rhumatisme articulaire aigu.

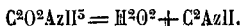
COMPOSÉS AZOTÉS NEUTRES.

1257. Formamide $C^2O^2AzH^3$. — Cette amide diffère du formiate d'ammoniaque par 2 éq. d'eau en moins. On l'obtient par un procédé semblable à celui qui donne l'acétamide, c'est-à-dire en chauffant le formiate d'ammoniaque :



C'est un liquide soluble dans l'eau et bouillant à 180°.

1258. Nitrile formique. — En chauffant la formamide on en obtient de l'eau et le formonitrile identique à l'acide cyanhydrique :



Il se produit en même temps un peu d'oxyde de carbone et d'ammoniaque.

ALCOOLS HOMOLOGUES (SÉRIE GRASSE).

1259. Alcools homologues. — Après avoir établi l'analogie de l'esprit de bois avec l'alcool du vin, MM. Dumas et Péligot généralisèrent le résultat de leurs expériences : ils montrèrent que l'éthal obtenu par M. Chevreul en 1823, par l'action de la potasse sur le blanc de baleine, reproduit toutes les réactions caractéristiques de l'alcool.

Les recherches ultérieures ont confirmé ces résultats; elles ont montré que l'alcool ordinaire est le type d'une classe de composés que l'on a peu à peu découverts et qui sont aujourd'hui très-nombreux.

Tous ces corps possèdent, comme l'alcool, la propriété de former avec les oxacides des éthers composés, avec les hydracides des éthers simples,

avec les alcools des éthers mixtes, en perdant de l'eau. Tous les alcools homologues de l'alcool de vin donnent naissance, en s'oxydant, à des produits analogues à l'aldéhyde et à l'acide acétique.

A chaque alcool correspond un carbure résultant de sa déshydratation et analogue à l'éthylène. A chacun d'eux correspond un carbure saturé résultant de la décomposition de l'acide en présence d'un excès d'alcali.

A chaque alcool, enfin, correspondent des composés azotés basiques (ammoniaques composées), analogues à l'éthylamine, et des composés azotés neutres (amides) analogues à l'acétamide ou (nitriles) à l'acétonitrile.

ALCOOLS HOMOLOGUES. ÉBULLITION.			ALCOOLS HOMOLOGUES. ÉBULLITION.		
Alcool méthylique.	$C^2H^4O^2$	66°.5	Alcool œnanthylrique.	$C^{14}H^{26}O^2$	115°
— éthylique.	$C^4H^8O^2$	78°	— caprylique.	$C^{16}H^{30}O^2$	190°
— propylique.	$C^6H^{10}O^2$	96°	— cétylique.	$C^{22}H^{44}O^2$	344°
— butylique.	$C^8H^{14}O^2$	115°.	— cérique.	$C^{28}H^{56}O^2$	
— amylique.	$C^{10}H^{20}O^2$	132°	— myricique.	$C^{30}H^{60}O^2$	
— caproïque.	$C^{12}H^{24}O^2$	150°			

1260. Alcool propylique ($C^6H^{10}O^2 = C^6H^8, H^2O^2$). — Cet alcool a été découvert en 1853, par M. Chancel, dans l'huile de marc de raisin.¹ ; on le sépare par distillations fractionnées; c'est un liquide doué d'une odeur agréable et bouillant à 96°. On a vu qu'il existe un alcool isopropylique.

1261. Alcool butylique ($C^8H^{14}O^2 = C^8H^{12}, H^2O^2$). — L'alcool butylique normal a été obtenu par M. Rossi en faisant agir l'amalgame de sodium et l'eau sur l'aldéhyde butylique. Il bout à 115°. En 1852, M. Wurtz avait découvert un alcool isomère, et bouillant à 109°, dans l'huile essentielle qui distille avec l'alcool de betteraves².

1262. Alcool amylique ($C^{10}H^{20}O^2 = C^{10}H^{18}, H^2O^2$). — Les eaux-de-vie de grains et de pommes de terre ont une odeur et une saveur désagréables qu'elles doivent à une huile que l'on en sépare pendant la rectification et que Scheele appela *huile de pommes de terre*.

En 1854, M. Dumas montra que cette huile agitée avec de l'eau, puis soumise à la distillation, donne, vers 152°, un corps dont la composition correspond à la formule $C^{10}H^{20}O^2$. En 1837, M. Cahours a établi que ce corps a toutes les réactions d'un alcool, et ces résultats furent confirmés par les recherches de MM. Dumas et Stas et par celles de M. Balard. Cet alcool reçut le nom d'alcool amylique.

PROPRIÉTÉS. — C'est un liquide incolore, d'une odeur désagréable. Il cristallise à -20° ; sa densité à 15° est 0,8184. Il bout à 132° . Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. M. Pasteur, ayant reconnu que des échantillons de diverses provenances avaient des pouvoirs rotatoires différents, en a conclu qu'ils étaient formés d'un mélange d'alcool amylique actif et d'alcool inactif. Il a réussi en effet à

¹ L'huile essentielle qui se sépare dans la rectification de l'eau-de-vie de marc fournit par distillation fractionnée (fig. 385) quatre alcools : l'alcool *propylique*, l'alcool *amylique*, l'alcool *caproïque* et l'alcool *œnanthylrique*.

² L'huile essentielle qui distille avec l'alcool de betteraves contient non-seulement de l'alcool *butylique*, mais aussi de l'alcool *amylique*.

isoler l'alcool inactif, en transformant l'huile brute par l'acide sulfurique en acides sulfamylques, et profitant de l'inégale solubilité des deux sulfamylates de baryte, le sulfamylate de baryte inactif étant à peu près trois fois plus soluble que le sulfamylate actif.

L'éther amybenzoïque $C^{10}H^{10}$, $C^{14}H^{10}O^4$ bout à 261° ; sa densité de vapeur est 6,69.

L'alcool amylique chauffé avec le chlorure de zinc donne l'amylène $C^{10}H^{10}$ et ses polymères $C^{20}H^{20}$, $C^{30}H^{30}$, etc.

L'alcool amylique donne, par l'action des corps oxydants, l'aldéhyde valérique $C^{10}H^{10}(O^2)$, puis l'acide valérique $C^{10}H^{10}(O^4)$.

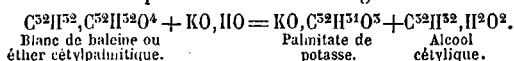
1263. Alcool caproïque ou hexylique ($C^{12}H^{14}O^2 = C^{12}H^{12}, H^2O^2$). M. Faget a trouvé l'alcool caproïque en 1853 dans l'huile de marc de raisin, dont on a séparé l'alcool propylique et l'alcool amylique. Sa densité à 0° est 0,833; il bout vers 150° . On a depuis retiré de l'huile volatile de la graine de l'*Heracleum giganteum*, l'alcool normal qui bout à 157° .

1264. Alcool œnanthylique ou heptylique ($C^{14}H^{16}O^2 = C^{14}H^{14}, H^2O^2$). — Il a été obtenu en 1862 par M. Faget en recueillant les produits qui, dans la distillation précédente, passent vers 165° . On a obtenu l'alcool normal par l'action de l'hydrogène sur l'aldéhyde œnanthylique.

1265. Alcool caprylique ($C^{16}H^{18}O^2 = C^{16}H^{16}, H^2O^2$). — En 1854, M. Bouis a obtenu un alcool correspondant à la formule $C^{16}H^{18}O^2$, en distillant 2 p. d'huile de ricin avec 1 p. de potasse solide et rectifiant plusieurs fois le produit sur de la potasse. C'est un alcool secondaire qui bout à 178° . C'est encore un alcool caprylique secondaire que l'on obtenait en traitant d'une manière analogue l'huile de *Curcas purgans*.

Enfin M. Zincke a, en 1869, extrait de l'huile essentielle des fruits de l'*Heracleum spondylium* un éther caprylacétique fournissant, par saponification avec la potasse, l'alcool caprylique normal qui bout à 190° et donne, par oxydation, l'acide caprylique.

1266. Alcool cétylique ou éthal ($C^{32}H^{54}O^2 = C^{32}H^{52}, H^2O^2$). — Il a été obtenu en 1823 (M. Chevreul) par la saponification du blanc de baleine (éther cétylpalmitique) à l'aide de la potasse. Sa fonction d'alcool a été signalée en 1836 par MM. Dumas et Peligot ¹:



¹ **1267.** Le blanc de baleine ou spermaceti est un corps solide qui constitue, avec l'oléine, l'huile qui remplit les sinus crâniens du cachalot et d'autres cétacés. Pour l'extraire on filtre l'huile à basse température et sous pression à travers des sacs en toile forte : l'oléine coule, le blanc de baleine reste imprégné d'un peu d'oléine. Après une pression à froid, on fait une seconde pression à chaud, puis on fond avec une petite quantité de soude qui saponifie le reste de l'oléine, et on presse de nouveau. On peut encore purifier le produit par cristallisation dans l'alcool; on a alors un corps blanc, cristallisé en paillettes nacrées et que l'on appelle cétine.

La cétine fond à 49° ; elle est employée pour faire des bougies diaphanes, appelées bougies de blanc de baleine.

² **1268. Cire.** — Les cires sont des corps solides, durs, cassants, de toucher gras, qui sont sécrétés par les végétaux.

L'alcool cétylique fond à 50°, il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et l'éther; il distille sans altération.

D'autres alcools homologues de l'alcool vinique, mais d'équivalent plus lourd, ont été retirés des cires².

1272. Alcool cérylique ($C^{54}H^{86}O_2 = C^{54}H^{54}, H^{32}O_2$). — Il a été extrait en 1848, par M. Brodie, de la cire de Chine (éther cérylcérotique), c'est une substance blanche cristalline fusible à 79°.

1273. Alcool myricique ($C^{60}H^{62}O_2 = C^{60}H^{60}, H^2O_2$). — Il a été extrait, en 1849, par M. Brodie, de la cire des abeilles formée d'acide cérotique $C^{54}H^{54}O_4$ et d'éther myricylpalmitique.

Pour séparer l'acide cérotique, on traite la cire par l'alcool bouillant qui dissout l'acide cérotique; puis on saponifie par la potasse la *myricine* ou éther myricylpalmitique obtenue; il se forme du palmitate de potasse et de l'alcool myricique. C'est un corps blanc, fondant à 85°.

1274. Caractères généraux. — Tous ces alcools forment une série régulière de corps dont la formule générale est $C^{2n}H^{2n}(H^2O_2)$. Ils constituent ce que l'on appelle la *série grasse*, en raison des propriétés des acides auxquels ces alcools donnent naissance.

Ils diffèrent les uns des autres par un certain nombre de fois C^2H^2 .

Ils fournissent tous des éthers simples.	$C^{2n}H^{2n}(HCl)$.
— — des éthers composés.	$C^{2n}H^{2n}(C^4H^4O^4)$.
— — des éthers mixtes.	$C^{2n}H^{2n}(C^{2n}H^{2n}+2O^2)$.
— — un carbure incomplet.	$C^{2n}H^{2n}$.
— — un carbure saturé.	$C^{2n}H^{2n+2}$.
— — un aldéhyde.	$C^{2n}H^{2n}(O^2)$.
— — un acide.	$C^{2n}H^{2n}(O^4)$.
— — des ammoniacques composées.	$C^{2n}H^{2n}(AzH^5)$.
— — des amides.	$C^{2n}H^{2n+4}AzO^2$.
— — des nitriles.	$C^{2n}H^{2n}Az$.

1269. Cire de Chine. — La cire de Chine est sécrétée en Chine par plusieurs espèces d'arbres, à la suite de la piqûre du coccus; elle est d'un blanc éblouissant, fond à 82°, et cristalline dans l'alcool.

1270. Cire des abeilles. — Cette cire forme les parois des cellules ou rayons, dans lesquelles les abeilles déposent leur miel. Pour la séparer on soumet les rayons à la presse, le miel s'écoule et il reste des gâteaux de cire; on les fond dans l'eau bouillante qui dissout le reste du miel; la cire se réunit à la surface. Une nouvelle fusion donne la cire vierge ou cire jaune, qui est employée pour frotter les appartements, et qui entre dans la composition de l'encaustique et de plusieurs produits pharmaceutiques.

Pour blanchir la cire, on la fait arriver en minces filets liquides dans l'eau où elle se solidifie en rubans; ces rubans sont exposés à la lumière solaire et à l'humidité sur des toiles. Sous cette double influence, la cire perd sa couleur et donne la cire blanche, fusible à 65°. Elle sert à faire des bougies de luxe; on l'emploie en pharmacie. Le cérat est composé de 1 partie de cire blanche et 3 parties d'huile d'amandes douces.

1271. Cire de Carnahuba. — La cire de Carnahuba existe en poussière fine à la surface des jeunes feuilles du palmier Carnahuba, qui forme au Brésil d'immenses forêts. Cette poussière tombe sur le sol, s'y ramollit pendant les chaleurs, et coule dans les vallées et au fond des lacs, où elle forme des couches d'une grande épaisseur. Cette cire, d'un gris verdâtre, fond à 84°. M. P. Bérard y a constaté la présence de l'acide cérotique. M. Nevil Story Maskeline y a reconnu l'éther myricylpalmitique. Sa composition est donc analogue à celle de la cire des abeilles.

M. H. Kopp a constaté qu'en passant d'un alcool à l'alcool immédiatement supérieur qui en diffère par C^2H^2 il y a dans le point d'ébullition une différence d'environ 18° . Une différence analogue a été signalée entre les points d'ébullition des acides qui dérivent de ces alcools.

ÉTHERS.

1275. Éthers simples, éthers composés, éthers mixtes. —

Les éthers simples, les éthers composés et les éthers mixtes s'obtiennent pour les divers alcools par des procédés analogues à ceux que l'on emploie pour préparer les composés correspondants de l'alcool éthylique.

PRODUITS DE DÉSHYDRATATION

1276. Oléfines. Carbures de la série ($C^{2n}H^{2n}$). — Nous avons vu (154) que l'alcool $C^4H^6O^2$, chauffé avec un excès d'acide sulfurique, se dédouble vers 160° en éthylène C^2H^4 et eau et H^2O^2 . Les alcools homologues de l'alcool éthylique se déshydratent de même, soit par l'acide sulfurique concentré, soit par le chlorure de zinc, sous l'influence de la chaleur et fournissent les carbures dont la formule générale est $C^{2n}H^{2n}$:

C^4H^6 éthylène gazeux.	$C^{10}H^{16}$ caprylène bout à 125° .
C^6H^8 propylène gazeux.	$C^{18}H^{18}$ élaène — 140° .
C^8H^8 butylène liquide bout à $+ 3^\circ$	$C^{20}H^{20}$ paramylène — 160° .
$C^{10}H^{10}$ amylène — — $+ 31^\circ$	$C^{22}H^{22}$ cétène — 260° .
$C^{12}H^{12}$ caproïlène — — $+ 53^\circ$	$C^{64}H^{64}$ cérotène solide.
$C^{14}H^{14}$ œnanthylène.	$C^{60}H^{60}$ mélissène solide.

1277. Propriétés. — Ces carbures sont incolores. Ceux dont l'équiv. est faible sont gazeux. Quand l'équiv. augmente, le carbure est liquide comme l'amylène, et le point d'ébullition s'élève régulièrement; quand l'équivalent est très lourd, le carbure devient solide comme le mélissène

Ces carbures sont insolubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool plus solubles encore dans l'éther; mais le meilleur dissolvant d'un carbure solide est un carbure liquide.

Tous sont combustibles. Les carbures dont l'équivalent est faible brûlent avec une flamme claire: celle des carbures très condensés est fuligineuse

Tous ces carbures sont caractérisés par la facilité avec laquelle ils se combinent par addition avec les corps simples ou composés.

1278. Action de l'acide sulfurique. — Ils se combinent avec l'acide sulfurique. La combinaison se fait d'autant plus facilement que l'on opère avec un carbure plus condensé: ainsi l'éthylène, agité dans un flacon avec du mercure et de l'acide sulfurique, est peu à peu absorbé par ce dernier qui en dissout 120 vol.

Le propylène C^6H^8 s'absorbe plus facilement; quant au butylène, il est absorbé sans qu'on ait besoin d'agiter.

Les composés ainsi obtenus, étendus ensuite avec de l'eau et soumis à l'action de la chaleur, donnent un alcool (alcool d'hydratation ou alcool secondaire) correspondant et régénèrent l'acide sulfurique.

1279. Action des hydracides. — Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, se combinent avec les carbures homologues de l'éthylène et donnent des éthers chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique de ces alcools d'hydratation¹.

1280. Action du chlore, brome, iode. — Le chlore se combine avec ces carbures pour former des chlorures homologues de la liqueur des Hollandais : $C^4H^4Cl^2$.

Ces chlorures, traités par une solution alcoolique de potasse, se dédoublent en acide chlorhydrique et carbure chloré, qui brûle avec une flamme verte : $C^4H^4Cl^2 = 2HCl + C^4H^2Cl$.

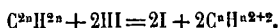
Le brome se combine avec ces carbures en dégageant de la chaleur.

L'iode se combine aussi directement avec ces carbures.

1281. Polymères. — Lorsqu'un carbure d'hydrogène prend naissance dans une réaction, plusieurs de ses polymères se forment en général en même temps. Ainsi, lorsqu'on chauffe de l'alcool amylique avec de l'acide sulfurique, il se produit de l'eau et non-seulement $C^{10}H^{10}$ qui bout à 31°, mais $C^{20}H^{20}$ qui bout à 160°, $C^{50}H^{50}$ qui bout à 250°, $C^{40}H^{40}$ qui bout à 320°, etc. ².

Lorsqu'un carbure d'hydrogène à formule très complexe prend naissance à une température élevée, il se dédouble partiellement en plusieurs carbures homologues. C'est ainsi que, lorsqu'on soumet à la distillation sèche l'acide oléique $C^{56}H^{54}O^4$ en présence de la chaux sodée, il se produit de l'acide carbonique et il se forme non pas $C^{54}H^{54}$, mais $C^4H^4, C^6H^6, C^8H^8, C^{10}H^{10}, C^{12}H^{12}, C^{14}H^{14}, C^{16}H^{16}, \dots C^{22}H^{22}$.

1282. Remarque. — On peut passer des carbures de la série $C^{2n}H^{2n}$ à ceux de la série $C^{2n}H^{2n+2}$, en chauffant le carbure $C^{2n}H^{2n}$ avec de l'acide iodhydrique en tube scellé, à 100°; il se forme $C^{2n}H^{2n+2}$ et un dépôt d'iode :



1283. Éthylène C^4H^4 . — L'éthylène a été étudié (154 et suivants).

1284. Propylène C^6H^6 . — MM. Berthelot et de Luca préparent ce gaz pur en chauffant 3 parties d'éther allyliodhydrique avec 15 parties de mercure et 5 parties d'acide chlorhydrique :



C'est un gaz incolore, doué d'une odeur légèrement alliagée; il se liqué-

¹ Les carbures $C^{2n}H^{2n}$, en se combinant à HBr , donnent des éthers des alcools monoatomiques.

Quand ils se combinent avec Br^2 ils peuvent, par l'action de l'hydrate d'oxyde d'argent, conduire aux alcools diatomiques (glycools).

Si aux bromures $C^{2n}H^{2n}Br^2$ on enlève par l'action d'une solution alcoolique de potasse, HBr , on obtient le carbure $C^{2n}H^{2n-4}Br$, qui peut se combiner avec le Br^2 et donner $C^{2n}H^{2n-4}Br^2$. Ce carbure peut, par l'hydrate d'oxyde d'argent, conduire aux alcools triatomiques. $C^{2n}H^{2n-2}Br^4$ conduirait de même aux alcools tétratomiques, etc.

² La polymérisation de

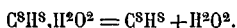
$2C^{10}H^{10}$ liquide = $C^{20}H^{20}$ liquide dégage 11,800 calories.
 $2C^{10}H^{10}$ gaz = $C^{20}H^{20}$ gaz " 15,400 " "

se sous une pression de 4 atmosphères. Il est rapidement absorbé par l'acide sulfurique avec formation d'un isomère de l'acide propysulfurique. L'acide ainsi formé, décomposé par l'eau à l'ébullition, donne un alcool propylique secondaire ou hydrate de propylène $C^6H^6.H^2O^2$.

Il s'unit directement avec HI pour former l'éther allyliodhydrique.

Le propylène s'unit au chlore ou au brome pour former un chlorure ou un bromure de propylène. Ce dernier est liquide et bout à 145° . On l'obtient, comme le bromure d'éthylène, en mettant du brome dans plusieurs flacons de Wolf et y faisant arriver le gaz jusqu'à décoloration. On lave avec une dissolution faible de potasse et on distille entre 140 et 150° .

1285. Butylène C^8H^8 . — Le butylène s'obtient en déshydratant l'alcool butylique par le chlorure de zinc :



Il se produit quand on décompose par la chaleur divers produits organiques, et en particulier l'alcool amylique passant en vapeurs dans un tube de porcelaine au rouge.

Le butylène C^8H^8 bout à -4° (M. Puchot), il se solidifie à une basse température. Il se combine avec Br^2 pour former $C^8H^8Br^2$ qui bout à 158° .

1286. Amylène. — On prépare ce corps en chauffant l'alcool amylique avec du chlorure de zinc et en dirigeant les vapeurs qui distillent dans un récipient bien refroidi. On rectifie le produit sur du chlorure de calcium en recueillant ce qui passe avant 50° .

C'est un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur éthérée assez agréable ; il bout à 39° .

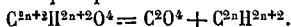
Avec l'acide iodhydrique il forme un iodhydrate d'amylène isomère de l'éther amyliodhydrique, en dégageant 29,000 calories. Traité par l'oxyde d'argent hydraté, cet iodhydrate donne un hydrate d'amylène $C^{10}H^{10}.H^2O^2$, alcool secondaire, isomère de l'alcool amylique.

Si l'on verse du brome par faibles portions dans de l'amylène fortement refroidi, chaque goutte fait entendre un sifflement, indice de la chaleur dégagée par la combinaison des deux corps. Le produit est le bromure d'amylène $C^{10}H^{10}Br^2$, liquide incolore bouillant de 170° à 180° .

CARBURES DE LA SÉRIE $C^{2n}H^{2n}(H^2)$

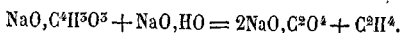
1287. Paraffines. — Hydrocarbures complets ou saturés.

Ces carbures, dont la formule générale est $C^{2n}H^{2n+2}$, se rattachent aux acides gras de la formule $C^{2n}H^{2n}O^4$. En effet, ces acides, soumis à l'action de la chaleur, en présence d'un excès d'alcali, donnent du carbure d'hydrogène et de l'acide carbonique qui s'unit à l'alcali ¹ :



¹ En général, quand le sel ne se décompose qu'à une température élevée, ou quand son équivalent est considérable, on obtient, en même temps que $C^{2n}H^{2n+2}$, une grande quantité de gaz C^2H^2 , par suite de l'action réductrice de $C^{2n}H^{2n+2}$ sur l'acide carbonique C^2O^4 . Pour les séparer, on profite de la faculté qu'ont les carbures $C^{2n}H^{2n}$ de

C'est ainsi que le gaz des marais C^2H^4 s'obtient en chauffant l'acétate de soude avec de la chaux sodée :



Les recherches de M. Vanklyn nous ont d'ailleurs montré que l'on peut repasser du carbure à l'acide gras correspondant en faisant réagir l'acide carbonique sur le composé $C^{2n}H^{2n+1}K$; on a ainsi $C^{2n+2}H^{2n+1}KO^4$:

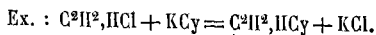
Hydruire de méthylène.	C^2H^4	Hydruire.	$C^{18}H^{20}$
— d'éthylène.	C^4H^6	—	$C^{20}H^{22}$
— de propylène.	C^6H^8	—	$C^{22}H^{24}$
— de butylène.	C^8H^{10}	—	$C^{24}H^{26}$
— d'amylène.	$C^{10}H^{12}$	—	$C^{26}H^{28}$
— de caproïlène.	$C^{12}H^{14}$	—	$C^{28}H^{30}$
— d'œnanthylène.	$C^{14}H^{16}$	—	$C^{30}H^{32}$
— de caprylène.	$C^{16}H^{18}$	—	$C^{32}H^{34}$

Cette série, qui comprend le gaz des marais, est formée d'un grand nombre de composés, que l'on trouve dans la nature; ils ne se combinent avec aucun corps. On dit que ce sont des carbures *complets* ou *saturés*. Ils résistent à l'action de l'acide sulfurique et de l'acide azotique; on les appelle des *paraffines*. Les premiers sont gazeux, ceux dont l'équivalent est plus lourd, comme l'hydruire d'amylène, sont liquides; enfin ceux dont l'équivalent est encore plus lourd sont solides comme la paraffine. Ils sont insolubles dans l'eau.

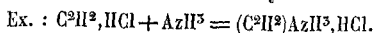
1288. Action du chlore. — Le chlore les attaque avec élimination successive d'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique, et fixation d'une quantité de chlore équivalente; il se forme des produits de substitution.

Le premier terme de la substitution a pour formule $C^{2n}H^{2n}, HCl$; c'est l'éther chlorhydrique de l'alcool ayant pour formule $C^{2n}H^{2n}, H^2O^2$.

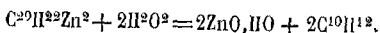
Avec ces carbures, on peut reproduire les alcools de la série grasse. C'est ainsi qu'avec C^2H^2, HCl dérivé de C^2H^4 M. Berthelot a fait la synthèse de l'esprit de bois. — En les faisant agir en vases clos, à des températures comprises entre 100^0 et 160^0 , sur des dissolutions alcooliques de sulfures, de cyanures, de sels alcalins, on peut engendrer les divers composés que l'on obtiendrait par l'action des alcools correspondants sur les acides qui donnent naissance à ces éthers.



En faisant agir, en vase clos, ces éthers chlorhydriques sur l'ammoniac en solution alcoolique, on obtient les chlorhydrates des ammoniacales composées, homologues de la méthylamine et de l'éthylamine.



1289. Production. M. Franckland obtient les hydrures alcooliques en traitant par l'eau la combinaison organométallique du zinc correspondante.



combiner au brome, pour former des composés analogues à la liqueur des Hollandais, tandis que les autres ne sont pas altérés.

On chauffe pour cela l'éther iodhydrique avec du zinc et de l'eau.

Ces carbures d'hydrogène prennent encore naissance dans la distillation du *boghead* (schistes bitumineux), du *cannel-coal* (houille compacte à longue flamme) et des matières grasses.

Pelouze et M. Cahours ont constaté l'existence, dans les *pétroles*, d'une série d'hydrocarbures homologues du gaz des marais.

En se bornant aux composés qui entrent en ébullition à une température inférieure à 300°, ils ont pu isoler et étudier treize hydrocarbures C_8H^{10} , ... $C^{52}H^{54}$ qui se caractérisent tous, comme le gaz des marais, par une grande indifférence chimique.

1290. Paraffine $C^{48}H^{80}$. — Suivant M. Cahours et Pelouze, la paraffine, que l'on extrait en grande quantité de ces pétroles, et qui est caractérisée par sa résistance à toute combinaison définie (*parum affinis*) est le type de cette série. Sa formule paraît être $C^{48}H^{80}$.

Cette belle substance fut découverte en 1829 par Reichenbach dans les produits goudronneux de la distillation du bois et d'autres substances organiques. Elle a été retrouvée par Selligues, puis par Laurent, dans les matières volatiles de la distillation des schistes.

On la retire des goudrons de *boghead* (schistes bitumineux) d'Écosse, de l'*ozokerite* (bitume cireux) de la mer Caspienne, du *goudron de Rangoon* (Birmanie), des huiles lourdes du pétrole, etc.

On l'extrait par refroidissement des huiles lourdes où elle est dissoute.

Quand on la retire du goudron de Rangoon, on distille d'abord à la vapeur, pour éliminer les carbures volatils, puis on traite le goudron en fusion par 6 à 8 pour 100 d'acide sulfurique; il se produit un précipité noir. La matière surnageante est lavée à l'eau, puis distillée à l'aide de la vapeur d'eau surchauffée; ce qui distille au-dessus de 150°, et surtout vers 330°, est principalement formé de paraffine.

Cette paraffine brute est refroidie lentement; on la presse ensuite progressivement de manière à séparer les huiles. On achève de la purifier en la refondant avec 6 à 8 pour 100 de sulfure de carbone ou d'huile légère de pétrole qui dissout le goudron noir; on comprime: le liquide sort entraînant les matières noires étrangères, et laisse la paraffine.

Cette substance est blanche, cristallisable, demi-transparente. Elle fond vers 44°. Du reste, il paraît exister plusieurs paraffines homologues dont le point de fusion peut varier entre 44° et 60°, suivant leur provenance.

Les paraffines, soumises à la distillation, donnent un produit distillé plus faible et un résidu moins fusible.

Les paraffines, dissoutes dans l'éther, le sulfure de carbone ou un carbure liquide volatil, abandonnent, par refroidissement, un produit moins fusible que la paraffine restée dissoute, et obtenue par évaporation.

On emploie aujourd'hui la paraffine pour faire de belles bougies translucides. Elles brûlent sans fumée quand la mèche est assez fine. Ces bougies sont trop fusibles et se courbent trop facilement pour qu'

puisse utiliser la paraffine pure. On la mélange d'ordinaire avec un peu d'acide stéarique pour la rendre moins fusible.

PRODUITS D'OXYDATION

1291. Production. — Les alcools homologues de l'alcool ordinaire donnent, sous l'influence des corps oxydants, un aldéhyde qui dérive de l'alcool par perte de 2 équiv. d'oxygène, puis un acide volatil qui dérive de l'aldéhyde par fixation de 2 équiv. d'oxygène.

ALDÉHYDES DE LA SÉRIE GRASSE.

1292. Aldéhydes. — Les aldéhydes ont pour formule $C^{2n}H^{2n}O^2$; ils sont intermédiaires entre les alcools $C^{2n}H^{2n}, H^2O^2$ et les acides correspondants $C^{2n}H^{2n}O^4$.

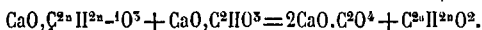
ALDÉHYDES	DEN- SITÉ.	ÉBUL- LITION.	ALDÉHYDES	DEN- SITÉ.	ÉBUL- LITION.
Aldéhyde formique. . . $C^2H^2O^2$	»	»	Aldéhyde amylique. . . $C^{10}H^{10}O^2$	0,82	110°
— éthylrique. . . $C^4H^4O^2$	0,8	21°	— caproïque. . . $C^{12}H^{12}O^2$	»	»
— propionique. $C^6H^6O^2$	»	»	— cœnanthyl. $C^{14}H^{14}O^2$	0,287	136°
— butyrique. . . $C^8H^8O^2$	0,82	95°	— caprylique. . . $C^{16}H^{16}O^2$	»	»

On a proposé de désigner les aldéhydes par la terminaison *al*: *éthylal*, *propylal*, *butylal*, etc.

1293. Production. — La composition des aldéhydes fait concevoir pour leur production deux procédés: 1° l'oxydation de l'alcool; 2° la réduction de l'acide. C'est ce que l'expérience justifie.

Nous avons déjà vu qu'on obtient les aldéhydes en oxydant les alcools soit par l'air en présence du noir de platine, soit par l'oxygène qu'abandonnent le bioxyde de manganèse ou le bichromate de potasse traités par l'acide sulfurique (1208).

Pour produire les aldéhydes par réduction de l'acide, on profite des propriétés réductrices de l'acide formique. On chauffe avec du formiate de chaux le sel de chaux formé par l'acide gras que l'on veut réduire¹:



Ce procédé permet de produire les aldéhydes correspondant aux divers acides, même lorsque leur alcool est inconnu.

Plusieurs aldéhydes existent dans la nature.

1294. Propriétés caractéristiques. — Les aldéhydes peuvent, sous l'influence de l'amalgame de sodium, en présence de l'acide chlorhydrique, fixer 2 équiv. d'hydrogène et donner de l'alcool. C'est un procédé général pour obtenir des alcools nouveaux correspondant à des aldéhydes connus. Il se forme en même temps des produits de condensation (1209).

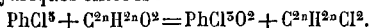
Sous l'influence de l'oxygène ou des corps oxydants, les aldéhydes fixent 2 équiv. d'oxygène (1209) et donnent l'acide gras correspondant.

¹ Ce procédé, avant d'être employé par M. Limpricht pour la série grasse, avait été utilisé par M. Piria pour produire les aldéhydes des alcools de la série benzilique.

Les aldéhydes possèdent la propriété de former, avec le bisulfite de soude en dissolution saturée et froide, un composé cristallisé, peu soluble dans un excès de bisulfite, mais soluble dans l'eau.

Les acides ou les alcalis peuvent être employés indifféremment pour remettre l'aldéhyde en liberté.

Le perchlorure de phosphore, en agissant sur les aldéhydes, permet d'y substituer Cl² à O² (1209) et d'obtenir des composés isomériques des éthers chlorhydriques chlorés :



ACÉTONES DE LA SÉRIE GRASSE.

1295. Acétones. — On doit rapprocher des aldehydes la classe des acétones, qui ne diffèrent des premiers que par la substitution à 4 vol. d'hydrogène de 4 vol. de l'hydrure alcoolique immédiatement inférieur :

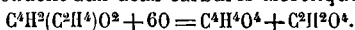
Acétone éthylique	$\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^2 = \text{C}^4\text{H}^2(\text{C}^2\text{H}^4)\text{O}^2$
— propylique	$\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^2 = \text{C}^6\text{H}^4(\text{C}^4\text{H}^6)\text{O}^2$
— butylique	$\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}^2 = \text{C}^8\text{H}^6(\text{C}^6\text{H}^8)\text{O}^2$
— amylique	$\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^2 = \text{C}^{10}\text{H}^8(\text{C}^8\text{H}^{10})\text{O}^2.$

Les acétones se produisent dans la décomposition par la chaleur des sels de chaux formés par les acides gras.

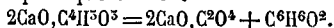
Les acétones forment, comme les aldéhydes, avec le bisulfite de soude, un composé cristallin (1213) insoluble dans un excès de bisulfite.

Avec le perchlorure de phosphore il y a, comme pour les aldéhydes, substitution de 2 équiv. de chlore à 2 équiv. d'oxygène.

L'action de l'oxygène fournit une réaction caractéristique des acétones : elle donne, non plus comme avec les aldéhydes, un acide ayant le même nombre d'équivalents de carbone que l'acétone, mais les deux acides qui correspondent aux deux carbures alcooliques (1213) :



L'aldéhyde propylique isomère $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^2$ aurait donné par oxydation un seul acide, l'acide propionique $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^4$:



Les acétones donnent avec l'hydrogène résultant de la décomposition de l'eau par l'amalgame de sodium les alcools secondaires analogues à l'alcool isopropylique.

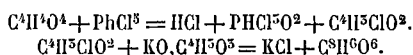
ACIDES GRAS

Les principaux acides gras sont :

ACIDES.	FORMULES.	POINT D'ÉBULLITION.	ACIDES.	FORMULES.	POINT DE FUSION.
Acide formique. . .	$\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$	99°	Acide pélagonique. . .	$\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^4$	18°
— acétique. . .	$\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$	120°	— caprique. . . .	$\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}^4$	27°, 2
— propionique. . .	$\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^4$	142°	— laurique. . . .	$\text{C}^{24}\text{H}^{24}\text{O}^4$	45°, 6
— butyrique. . .	$\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^4$	165°	— myristique. . .	$\text{C}^{28}\text{H}^{28}\text{O}^4$	53°, 8
— valérique. . .	$\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^4$	175°	— palmitique . . .	$\text{C}^{32}\text{H}^{32}\text{O}^4$	62°
— caproïque. . .	$\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^4$	198°	— stéarique. . . .	$\text{C}^{36}\text{H}^{36}\text{O}^4$	69°, 2
— œnanthylrique. $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}^4$		212°	— cérotique. . . .	$\text{C}^{38}\text{H}^{38}\text{O}^4$	78°
— caprylique. . .	$\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^4$	236°	— myricique. . .	$\text{C}^{40}\text{H}^{40}\text{O}^4$	88°

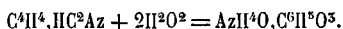
1296. Production. — Ces acides résultent de l'oxydation des alcools mais ils prennent encore naissance dans beaucoup d'autres réactions : ainsi ils se produisent par l'action de la potasse sur l'éther cyanhydrique de l'alcool immédiatement inférieur; enfin plusieurs existent tout formés dans les végétaux et les animaux. Ils correspondent à la formule générale $C^{2n}H^{2n}O^4$. Ils sont monobasiques. Le point d'ébullition s'élève d'environ 18° quand on passe de l'un d'eux au suivant.

Pour les obtenir anhydres, on emploie un procédé dû à Gerhardt. L'acide hydraté est transformé par le perchlore de phosphore en composé chloré (chlorure acide), qui, réagissant sur le sel de potasse correspondant, donne l'acide anhydre. Exemple :



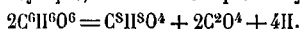
1297. L'acide formique et l'acide acétique ont été étudiés (**4** et **1252**).

1298. Acide propionique $C^6H^6O^4$. — Cet acide, qui résulte de l'oxydation de l'alcool propylique, se produit aussi par l'action de l'eau ou des alcalis sur l'éther éthylocyanhydrique (**1194**) :



1299. Acide butyrique $C^8H^8O^4$. — Cet acide a été découvert par M. Chevreul dans le beurre où il existe en combinaison dans la *butyrine* éther de la glycérine. On le prépare en abandonnant, pendant l'été, une solution de glucose avec de la craie et du vieux fromage. Le ferment lactique se développe alors avec une grande rapidité et transforme la glucose en acide lactique $C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^6H^6O^6$ qui se combine avec la chaux.

La présence de la caséine du fromage avec le lactate de chaux permet au vibrion qui constitue le ferment butyrique de se développer; il transforme l'acide lactique en acide butyrique, acide carbonique et hydrogène :



L'acide butyrique est un liquide dont l'odeur rappelle celle du beurre rance.

1300. Acide valérique $C^{10}H^{10}O^4$. — Cet acide a été retiré d'abord de l'huile de dauphin par M. Chevreul. On l'obtient par la distillation de la racine de valériane avec l'eau. Il se produit par l'oxydation de l'alcool amylique.

1301. Acide caproïque $C^{12}H^{12}O^4$. — Il a été retiré du beurre par M. Chevreul en 1818. C'est un liquide incolore, oléagineux, qui bout à 198° ; il est soluble dans l'alcool. On l'obtient par l'action de l'eau sur l'éther amylocyanhydrique.

1302. Acide œnanthylrique $C^{14}H^{14}O^4$. — Cet acide, découvert par Laurent en 1837, se produit par l'action de l'acide azotique étendu sur l'huile de ricin à l'ébullition.

C'est un corps huileux dont la densité à 24° est 0,917; il bout à 213° .

1303. Acide caprylique $C^{16}H^{16}O^4$. — Cet acide, découvert en 1844 par M. Lerch, existe dans le beurre de vache et dans le beurre de coco.

1304. Acide pélargonique $C^{18}H^{18}O^4$. — Découvert en 1846 par M. Pless dans l'huile volatile de *Pelargonium roseum*. Il a été obtenu par Gerhardt et M. Cahours, en faisant agir l'acide azotique sur l'essence de Rue.

1305. Acide caprique $C^{20}H^{20}O^4$. — Cet acide, découvert par M. Chevreul dans le beurre de vache, existe aussi dans le beurre de coco. Gerhardt avait

en l'obtenir par l'action de l'acide azotique faible sur l'essence de rue qui contiendrait, suivant lui, de l'aldéhyde caproïque; ces résultats ont été contestés par Williams, Hallwachs et Harbordt.

1306. Acide palmitique $C^{32}H^{52}O^4$. — Cet acide existe dans le blanc de baleine, dans la cire des abeilles et la cire de Carnahuba, ainsi que dans l'huile de palme. C'est de ce dernier corps qu'on l'extrait d'ordinaire. On distille l'huile de palme avec de la vapeur surchauffée qui dédouble l'huile en glycérine et acides gras. La masse refroidie et soumise à la pression pour extraire les produits liquides laisse l'acide palmitique en gâteau blanc qui sont utilisés surtout en Angleterre pour faire des bougies.

Il fond à 62° ; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

1307. Acide margarique $C^{34}H^{54}O^4$. — M. Chevreul l'a préparé en saponifiant de l'huile d'olive par l'oxyde de plomb et lavant le précipité avec de l'éther. Le résidu est décomposé par l'acide chlorhydrique.

1308. Acide stéarique $C^{36}H^{56}O^4$. — On l'obtient en saponifiant par la soude le suif de mouton et dissolvant le produit ainsi obtenu dans une grande quantité d'eau chaude. Il se sépare, par refroidissement, du stéarate et du palmitate de soude, qu'on lave et qu'on purifie en les dissolvant dans l'alcool bouillant. Le stéarate cristallise par refroidissement. On le décompose par un acide.

C'est un corps blanc, fusible à 69° , soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les stéarates alcalins sont seuls solubles dans l'eau; ils perdent une partie de leur base par le contact prolongé avec une grande quantité d'eau.

1309. Acide cérotique $C^{38}H^{58}O^4$. — On l'extrait de la cire des abeilles (1270) par l'alcool bouillant qui dissout cet acide. Il fond à 78° .

1310. Acide myricique $(C^{60}H^{60}O^4)$. — Cet acide résulte de l'oxydation de l'alcool myricique par la chaux sodée. Il fond à 88° .

COMPOSÉS AZOTÉS.

Aux alcools de la série grasse correspondent comme à l'alcooléthylrique des composés azotés basiques et des composés azotés neutres.

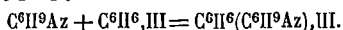
AMINES DES ALCOOLS DE LA SÉRIE GRASSE

1311. Amines. — Nous avons vu (1228) qu'en remplaçant dans l'alcool 4 vol. de vapeur d'eau par 4 vol. d'ammoniaque on obtient une amine, l'éthylamine ayant les propriétés chimiques de l'ammoniaque. Les alcools homologues de l'alcool ordinaire fournissent de même les amines primaires homologues de l'éthylamine :

Méthylamine.	$C^2H^3Az=C^2H^2(AzH^5)$.
Éthylamine.	$C^4H^7Az=C^4H^4(AzH^5)$.
Propylamine.	$C^6H^9Az=C^6H^6(AzH^5)$.
.

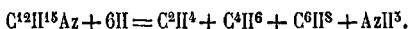
En remplaçant dans un alcool 4 volumes de vapeur d'eau par 4 volumes d'une amine primaire, on obtient une amine secondaire qui peut contenir des carbures identiques (1229) ou des carbures différents. Ainsi la méthylamine C^2H^3Az , en agissant sur l'éther éthyliodhydrique C^4H^4,III , donne la méthyléthylamine $C^4H^4(C^2H^3Az)=C^2H^2, C^4H^4(AzH^5)$.

En remplaçant dans un alcool 4 volumes de vapeur d'eau par 4 volumes d'une amine secondaire, on obtient une amine tertiaire qui peut contenir des carbures identiques (1230) ou différents. Ainsi la *méthyléthylamine* C^6H^9Az , en agissant sur l'éther propyliodhydrique C^6H^6,III , donne la *méthyléthylpropylamine*:



Cette base peut se représenter par $C^{12}H^{18}Az$ ou $(C^2H^2)(C^4H^4)C^6H^6(AzH^3)$.

L'acide iodhydrique, en solution saturée, agissant en vase clos à 280° sur ces amines, leur cède de l'hydrogène, et régénère l'ammoniaque et les hydrures alcooliques (M. Berthelot). Ainsi avec la *méthyléthylpropylamine* on aura :



Les amines tertiaires, en agissant sur un éther iodhydrique, donnent un composé analogue à l'iodure de tétréthylammonium, mais pouvant provenir de carbures alcooliques différents. Ainsi, la *méthyléthylpropylamine*, en agissant sur l'éther butyliodhydrique, donne l'iodure de *méthyléthylpropylbutylammonium* $C^{20}H^{24}Az, I = (C^2H^2, C^4H^4, C^6H^6, C^8H^8, AzH^4), I$:

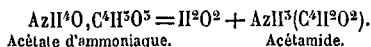


L'hydrogène phosphoré PHI^3 et l'hydrogène arsénié AsH^3 donnent de même des phosphines et des arsines avec les alcools de la série grasse.

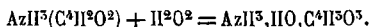
AMIDES.

Formamide	$C^2H^3AzO^2$
Acétamide.	$C^4H^5AzO^2$
Propionamide.	$C^6H^7AzO^2$
Butyramide	$C^8H^9AzO^2$
.

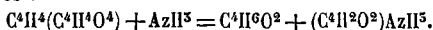
1312. Préparation. — Les sels ammoniacaux des acides gras donnent, en perdant 2 éq. d'eau, sous l'influence de la chaleur des amides analogues à l'acétamide.



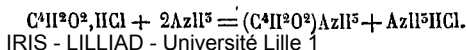
Les amides sont des corps neutres comme les éthers. Comme ces derniers elles reproduisent leur générateurs en reprenant leurs éléments de H^2O^2 . Ainsi l'acétamide au contact de l'eau reforme l'acide acétique et l'ammoniaque :



Les amides se forment aussi par l'action de l'ammoniaque sur les éthers composés :



Elles se produisent encore dans l'action des chlorures acides sur l'ammoniaque :



AMIDES SECONDAIRES. Par l'action du chlorure acétique sur l'acétamide on obtient la diacétamide.

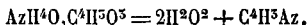
AMIDES TERTIAIRES. La triacétamide résulte de l'action du chlorure acétique sur la diacétamide. On a ainsi des *amides primaires, secondaires ou tertiaires* :

AzH^5	$(C^4H^2O^2)AzH^5$	$(C^4H^2O^2)^2AzH^5$	$(C^4H^2O^2)^3AzH^5$
Ammoniacque.	Acétamide. Amide primaire.	Diacétamide. Amide secondaire.	Triacétamide. Amide tertiaire.

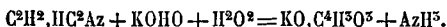
NITRILES.

Formonitrile.	C^2HAz
Acétonitrile	C^4H^3Az
Propionitrile	C^6H^5Az
Butyronitrile	C^8H^7Az

1314. Préparation. — Les *nitriles* s'obtiennent en enlevant par l'acide phosphorique anhydre 4 équiv. d'eau aux sels ammoniacaux formés par les acides monobasiques :



Cette réaction, qui se produit avec l'acide acétique et ses homologues, montre que l'on passe d'un alcool à l'éther cyanhydrique d'un alcool inférieur. Nous avons vu que le passage inverse est aussi facile à réaliser :



Cette réaction générale permet de préparer les acides gras au moyen du cyanure du radical alcoolique immédiatement inférieur.

ISOMÉRIE DANS LES ALCOOLS.

1315. Définition des alcools. — On a donné le nom général d'alcools à des composés neutres formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, susceptibles de former avec les oxacides monobasiques des composés neutres appelés éthers composés avec élimination de 2 équiv. d'eau. Ces éthers composés jouissent eux-mêmes de la propriété de régénérer l'acide et l'alcool en fixant deux équivalents d'eau.

Les alcools ainsi définis se partagent en plusieurs classes d'après les produits auxquels ils donnent naissance sous l'influence des oxydants.

1316. Alcools primaires. — Les alcools normaux ou primaires donnent, en s'oxydant, un aldéhyde, puis un acide qui contient autant d'équivalents de carbone que l'alcool qui lui a donné naissance.

Le type est l'alcool du vin $C^4H^6O^2$ qui donne l'aldéhyde $C^4H^4O^2$ et l'acide acétique $C^4H^4O^4$.

1317. Alcools secondaires. — En 1862, M. Wurtz, en fixant H^2O^2 sur l'amylène $C^{10}H^{10}$, obtint un alcool différent de l'alcool amylique de fermentation. Cet alcool, en s'oxydant, ne donne pas l'aldéhyde amylique, mais l'acétone isomérique de cet aldéhyde; une oxydation plus complète le dédouble en 2 acides correspondants aux radicaux qui existent

dans l'acétone. L'acétone, en reprenant de l'hydrogène, fournit de nouveau l'alcool qui lui a donné naissance.

Ces alcools constituent ce que l'on appelle les *alcools d'hydratation* ou *alcools secondaires*. On a trouvé déjà un grand nombre d'alcools secondaires, tels que l'alcool isopropylique obtenu par l'hydratation du propylène (Berthelot) et par l'hydrogénation de l'acétone (M. Friedlel).

1318. Alcools tertiaires. — Il existe enfin une troisième classe d'alcools qui, sous l'influence des agents oxydants, ne fournissent ni aldéhyde ni acétone, mais donnent immédiatement des acides contenant un nombre d'équivalents de carbone inférieur à celui de l'alcool. Ces alcools sont appelés *alcools tertiaires* ¹.

¹ M. Kolbe a expliqué l'*isomérisie* dans les alcools en rapportant tous ces corps à un même type, l'alcool méthylique $C^2H^4O^2$. Ce corps peut, en effet, être considéré comme un type chimique dans lequel les carbures saturés peuvent être introduits par substitution sans changer les propriétés caractéristiques du moule type et en les modifiant seulement par degré au fur et à mesure que les substitutions successives se multiplient. On aura, par exemple, les alcools primaires en remplaçant H^2 dans l'alcool méthylique par les carbures C^2H^4 , ou C^4H^6 ou C^6H^8 , etc.; tels seraient :

$C^2H^2.C^2H^4O^2$	$C^2H^2.C^4H^6O^2$	$C^2H^2.C^6H^8O^2$	$C^2H^2.C^8H^{10}O^2$
Alcool éthylique primaire.	Alcool propylique primaire.	Alcool butylique primaire.	Alcool amylique primaire.

On aura les alcools secondaires en remplaçant dans C^2H^4 , de l'alcool éthylique, H^2 par les carbures C^2H^4 ou C^4H^6 ou C^6H^8 , exemple :

$C^2H^2.C^2H^2.C^2H^4O^2$	$C^2H^2.C^2H^2.C^4H^6O^2$	$C^2H^2.C^2H^2.C^6H^8O^2$
Alcool isopropylique ou propylique secondaire.	Alcool butylique secondaire.	Alcool amylique secondaire.

L'alcool $C^2H^2.C^4H^4.C^4H^6O^2$ serait encore un alcool amylique secondaire déduit de l'alcool propylique primaire par remplacement de H^2 par C^4H^6 .

On aurait des alcools tertiaires en remplaçant dans l'alcool propylique secondaire H^2 par C^2H^4 ou C^4H^6 ou C^6H^8 , exemple :

$C^2H^2.C^2H^2.C^2H^2.C^2H^4O^2$	$C^2H^2.C^2H^2.C^2H^2.C^4H^6O^2$
Alcool butylique tertiaire.	Alcool amylique tertiaire.

L'alcool $C^2H^2.C^2H^2.C^2H^2.C^2H^2.C^2H^4O^2$ serait encore un alcool amylique isomère des précédents, ce qui constitue cinq alcools amyliques isomères.

CHAPITRE IV

ALCOOLS ACÉTYLIQUE (SÉRIE $C^{2n}H^{2n-2}, H^2O^2$).

ALCOOL ACÉTYLIQUE. — ALCOOL ALLYLIQUE, ETC.

ALCOOL CAMPHÉNIQUES (SÉRIE $C^{2n}H^{2n-4}, H^2O^2$). — CAMPHRE. — ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

ALCOOLS BENZÉNIQUES (SÉRIE $C^{2n}H^{2n-8}, H^2O^2$).

ALCOOL BENZYLIQUE. — ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.

ALCOOLS CINNAMÉIQUES ($C^{2n}H^{2n-10}O^2$). ALCOOL CINNAMIQUE. — HUILES ESSENTIELLES
RÉSINES. — BAUMES. — VERNIS. — CAOUTCHOUC. — GUTTA-PERCHA.

1319. Alcools de diverses séries. — A côté des alcools de la série grasse qui ont pour formule générale $C^{2n}H^{2n}, H^2O^2$, il existe d'autres alcools susceptibles de reproduire toutes les réactions essentielles des premiers, mais appartenant à d'autres séries représentées par les formules générales $C^{2n}H^{2n-2}, H^2O^2$, $C^{2n}H^{2n-4}, H^2O^2$, $C^{2n}H^{2n-8}, H^2O^2$, etc.

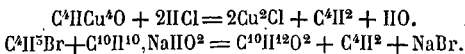
1312. Alcools acétyliques ($C^{2n}H^{2n-2}, H^2O^2$). — Examinons les alcools qui se rattachent à cette série, ainsi que les carbures, les aldéhydes et les acides qui leur correspondent.

ALCOOLS.	CARBURES D'HYDROGÈNE.	ALDÉHYDES.	ACIDES.
Acétylique C^4H^2, H^2O^2	Acétylène C^4H^2	»	»
Allylique C^6H^4, H^2O^2	Allylène C^6H^4	Acroléine $C^6H^4O^2$	Acrylique $C^6H^4O^4$
»	Crotonylène C^8H^6	»	Crotonique $C^8H^6O^4$
»	Valérylène $C^{10}H^8$	Aldéhyde $C^{10}H^8O^4$	Angélique $C^{10}H^8O^4$
»	»	»	»
Menthol ¹⁴ . $C^{20}H^{18}, H^2O^2$	Menthène $C^{20}H^{18}$	»	»
»	»	»	Oléique $C^{20}H^{34}O^4$

1321. Alcool acétylique C^4H^2, H^2O^2 . — Pour obtenir cet alcool on fait absorber de l'acétylène par l'acide sulfurique (il faut 3,000 secousses pour faire absorber 1 litre de gaz par 30° d'acide sulfurique) et on décompose ensuite l'acide acétylsulfurique $C^4H^2(H^2O^2, S^2O^6)$ formé par 500° à 400° d'eau à la température de l'ébullition. L'acide sulfurique est régénéré, et il se dégage de l'alcool acétylique.

C'est un liquide incolore, d'une odeur forte et irritante; ses éthers n'ont pas encore été étudiés.

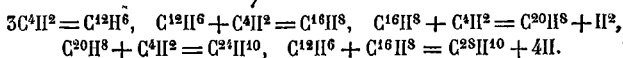
1322. Acétylène (C^4H^2). — Découvert par Ed. Davy, il a été étudié par M. Berthelot, qui en a fait la synthèse et a montré qu'il prend naissance dans un grand nombre de réactions. On le prépare soit en décomposant l'acétylure de cuivre par l'acide chlorhydrique, soit en faisant réagir l'éthylène bromé sur l'alcool amilyque sodé :



1323. Propriétés. — C'est un gaz incolore ayant l'odeur caracté-

ristique du gaz de l'éclairage; il est un peu soluble dans l'eau; il a été liquéfié sous la pression de 48^{atm} à 1° (M. Cailletet). Sa densité est 0,92.

Chaleur. — Soumis à l'action de la chaleur dans une cloche courbe, par exemple, il donne des produits polymériques de condensations diverses, parmi lesquels on reconnaît la benzine C¹²H⁶, le styrolène C¹⁶H⁸, la naphthaline C²⁰H⁸, l'acénaphène C²⁴H¹⁰, l'anthracène C²⁸H¹⁰, etc. :



Les étincelles électriques donneraient des résulats analogues.

Hydrogène. — L'acétylène chauffé dans une cloche courbe avec de l'hydrogène donne de l'éthylène C⁴H⁴ et de l'hydrure d'éthylène C⁴H⁶ mêlés aux produits de l'action de la chaleur sur l'acétylène.

Quand on traite l'acétylure de cuivre par le zinc et l'ammoniaque qui dégagent de l'hydrogène, le gaz recueilli contient de l'hydrogène, de l'acétylène et de l'éthylène; on les sépare par l'agitation avec le protochlorure de cuivre ammoniacal : l'acétylène se précipite à l'état d'acétylure de cuivre, l'éthylène se dissout et l'hydrogène reste. La solution de protochlorure ammoniacal, légèrement chauffée, abandonne l'éthylène.

Oxygène. — L'oxygène donne avec l'acétylène des produits qui varient suivant la manière dont on le fait agir. Ainsi l'acétylène, enflammé au contact de l'air, brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse; il se produit de l'eau et de l'acide carbonique. 4 volumes d'acétylène, mêlés avec 10 volumes d'oxygène, détonent au contact d'une flamme :



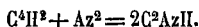
La réaction est différente, si on fait agir sur l'acétylène des corps oxydants, comme le permanganate de potasse ou l'acide chromique étendu.

Une solution de permanganate, versée dans un flacon contenant de l'acétylène, se décolore par l'agitation et donne un dépôt brun d'hydrate de bioxyde de manganèse; il se forme de l'acide oxalique dont on peut reconnaître la présence, en filtrant la liqueur et la traitant par du sulfate de cuivre : il se produit un précipité blanc d'oxalate d'oxyde de cuivre.

Avec l'acide chromique étendu, une dissolution d'acétylène dans l'eau donne peu à peu de l'acide acétique.

Le *chlore*, mêlé à l'acétylène, s'y combine souvent avec détonation, sous l'influence de la lumière. Quelquefois la réaction se produit lentement avec production de C⁴H²Cl² et de C⁴HCl.

Le *brome* agit lentement et donne C⁴H²Br²; l'*iode* donne, à 100°, C⁴H²I². L'*azotate* peut se combiner, à volume égal, avec l'acétylène sous l'influence des étincelles électriques (M. Berthelot) pour donner l'acide cyanhydrique; on délaye le mélange avec 20 volumes de gaz hydrogène :



Le *potassium*, chauffé avec l'acétylène dans une cloche courbe, donne le composé C²HK.

L'acide iodhydrique concentré, chauffé 10 jours avec l'acétylène, donne C^4H^2, III et $C^4H^2, 2III$.

En faisant passer un mélange d'acétylène et d'acide cyanhydrique à travers un tube chauffé au rouge sombre, M. Ramsay a obtenu la pyridine $C^{10}H^5Az$, base que l'on rencontre avec l'aniline dans les goudrons de houille $2C^4H^2 + C^2AzH = C^{10}H^5Az$.

L'acide sulfurique l'absorbe lentement pour former l'acide acétylsulfurique $C^4H^2(H^2O^2, S^2O^6)$.

Reactifs. — On reconnaît des traces d'acétylène soit par le précipité rouge d'acétylure de cuivre que ce gaz donne avec le protochlorure de cuivre ammoniacal, soit par le précipité blanc jaunâtre d'acétylure d'argent qu'il produit dans l'azotate d'argent ammoniacal.

1324. Production. — Préparation. — 1° On l'obtient par l'action de la chaleur sur le gaz des marais C^2H^4 , sur l'éthylène C^2H^4 , sur l'éther, etc. Il en existe dans le gaz de l'éclairage.

On le prépare fréquemment en faisant passer des vapeurs d'éther dans un tube de porcelaine chauffé au rouge; les gaz qui se dégagent traversent des éprouvettes contenant du protochlorure de cuivre ammoniacal: il s'y forme un précipité rouge d'acétylure de cuivre.

2° On l'obtient également en faisant passer une série d'étincelles dans le gaz de l'éclairage ou dans un mélange d'hydrogène avec de l'oxyde de carbone, ou du sulfure de carbone ou du cyanogène.

3° Il se produit de l'acétylène dans les combustions incomplètes: si, par exemple, dans une large éprouvette on verse un peu d'éther, puis du protochlorure de cuivre ammoniacal, et qu'on enflamme, on peut, en tournant l'éprouvette maintenue presque horizontale, constater la production sur ses parois d'un dépôt rouge d'acétylure de cuivre.

La combustion incomplète du gaz de l'éclairage donne de l'acétylène.

4° Enfin M. Berthelot en fait la synthèse en combinant l'hydrogène avec le carbone (**1159**) dans l'arc voltaïque d'une pile de 50 éléments ⁴.

ALCOOL ALLYLIQUE (C^3H^4, H^2O^2)

1325. Préparation. — Propriétés. — Cet alcool a été découvert par MM. Cahours et Hofmann.

MM. Tollens et Henninger le préparent en chauffant dans une cornue ⁴ parties de glycérine avec une partie d'acide oxalique cristallisé; il se

⁴ L'acétylène prend naissance avec absorption de chaleur à partir des éléments. Ses réactions se produisent avec dégagement de chaleur (M. Berthelot).

$C^4 + H^2 = C^4H^2$	se produit avec absorption de	— 64,000 calories.
$3(C^4H^2) = C^{12}H^6$	(benzine) se produit avec dégagement de	+190,000 —
$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4$	(éthylène)	— 56,000 —
$C^4H^2 + O^2 = C^4H^2O^2$	(acide oxalique)	— 260,800 —
$C^4H^2 + H^2O^2 + O^2 = C^4H^4O^4$	(acide acétique)	— 113,500 —
$C^4H^2 + O^2 = 2C^2O^4 + H^2O^2$		— 321,000 —
$C^4H^2 + Az^2 = 2C^2AzH$	(ac. cyanhydrique)	— 36,000 —

dégage d'abord de l'acide carbonique et il se produit de la monoforimine $C^6H^6O^4, (C^2H^2O^4)$. Si on continue à chauffer, sans rien ajouter, la monoforimine se décompose entre 190° et 260° et il distille de l'eau, de l'acide carbonique et de l'alcool allylique. En rectifiant sur du carbonate de potasse, puis sur la potasse solide, on obtient l'alcool allylique pur.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur d'ail; il bout à 91° et se solidifie à -51° . Les corps oxydants le transforment en *aldéhyde allylique* $C^6H^4O^2$ (1306), puis en *acide acrylique* $C^6H^4O^4$ (1307).

1326. Éthers simples. Éther allyliodhydrique C^6H^4, HI . — Ce composé a été obtenu par MM. Berthelot et de Luca en chauffant dans une cornue l'iodure de phosphore Ph^2I^4 avec la glycérine. $4C^6H^8O^6 + Ph^2I^4 = 2(C^6H^4, HI) + 2(C^6H^6O^4, PhO^53HO) + 2H^2O^2 + 2I$.

C'est un liquide doué d'une odeur irritante. Sa densité à 16° est 1,789; il bout à 101° . Traité par le mercure et l'acide chlorhydrique, il donne du propylène C^6H^6 . Traité par le sodium, il donne le diallyle $C^{12}H^{10}$.

1327. Éthers mixtes. Éther allylique $C^{12}H^{10}O^2 = C^6H^4(C^6H^6O^2)$. — C'est un liquide incolore d'une odeur d'ail, et qui bout à 86° . Il existe en petite quantité dans l'essence d'ail; on peut le préparer en faisant agir l'éther allyliodhydrique sur l'alcool allylique sodé.

1328. Essence d'ail ou éther allylique sulfuré $C^{12}H^{10}S^2 = C^6H^4(C^6H^6S^2)$. — Cet éther constitue la presque totalité de l'essence d'ail; c'est une huile jaune, plus légère que l'eau et qui bout à 140° ; on l'obtient en distillant l'ail avec de l'eau: un kilogramme d'ail donne 2 grammes à $2^{sr},5$ d'essence. On peut l'obtenir artificiellement en faisant réagir l'éther allyliodhydrique sur une solution alcoolique de sulfure de sodium.

En traitant l'éther allyliodhydrique par une solution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium, on obtient l'alcool allylique sulfuré ou *mercaptan allylique* $C^6H^6S^2$.

1329. Essence de moutarde ou éther allylsulfocyanhydrique $C^6H^4, II CyS^2$. — On l'obtient en distillant la graine de moutarde noire préalablement pilée et humectée d'eau. Cette essence ne préexiste pas dans la graine de moutarde, mais elle s'y développe, sous l'influence de l'eau, par l'action d'un principe azoté, la *myrosine*.

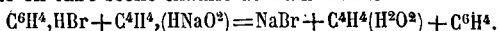
On peut la préparer artificiellement en faisant réagir l'éther allyliodhydrique sur le sulfocyanure de potassium.

C'est un liquide incolore, d'une odeur piquante, qui provoque les larmes. Mis en contact avec la peau, il produit une inflammation. C'est le principe actif des synapismes. Sa densité est 1,01. Il bout à 148° .

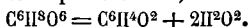
1330. Allylène C^6H^4 . — Gaz incolore et d'une odeur désagréable.

L'allylène précipite en jaune le sous-chlorure de cuivre, et en blanc l'azotate d'argent ammoniacal; il se produit des composés analogues aux acétylures, et que l'acide chlorhydrique décompose. Il est absorbé par l'acide sulfurique, avec lequel il forme un acide *allylsulfurique*, que l'eau décompose en acide sulfurique et en alcool allylique.

Il a été obtenu par Sawitsch en traitant l'éther allylbromhydrique par l'alcool sodé en tube scellé chauffé au bain-marie :



1331. Aldéhyde allylique, acroléine $C^6H^4O^2$. — Ce composé, qui résulte de l'oxydation de l'alcool allylique, se prépare par la déshydratation de la glycérine. On chauffe dans une cornue (fig. 122) 1^{re} de glycérine avec 2^{es} de bisulfate de potasse et 1^{re},5 de sable :



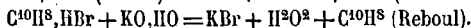
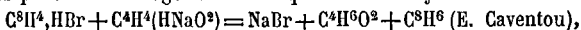
L'acroléine se dégage chaque fois que l'on chauffe fortement les corps gras (huiles, graisses) : de là l'odeur vive et pénétrante de la friture.

C'est un liquide d'une odeur pénétrante, âcre, et qui bout à 52°.

$C^6H^4O^2$ se forme quand on oxyde l'allylène C^6H^4 par l'acide chromique. Dans cette réaction, une partie du $C^6H^4O^2$ formé fixe H^2O^2 et donne $C^6H^6O^4$. Cette propriété, caractéristique des corps du groupe des *carbonyles*, distingue $C^6H^4O^2$ des aldéhydes ordinaires. (M. Berthelot).

1332. Acide acrylique $C^6H^4O^4$. — Il s'obtient en traitant l'acroléine par l'oxyde d'argent ; il se forme de l'acrylate d'argent que l'on décompose par l'acide sulfhydrique.

1333. Crotonylène. — Valérylène. — Le *crotonylène* C^8H^6 , liquide bouillant à 20°, et le *valérylène* $C^{10}H^8$, qui bout vers 46°, ont été préparés par des procédés analogues à celui qui donne l'allylène :



1334. Acide crotonique $C^8H^6O^4$. — Cet acide, qui a l'aspect oléagineux, a été découvert par Pelletier et Caventou dans l'huile de *croton tiglium*.

1335. Aldéhyde angélique $C^{10}H^8O^2$. — Ce corps existe dans l'huile essentielle de camomille romaine (Gerhardt). Chauffée avec la potasse, elle donne l'acide angélique.

1336. Acide angélique $C^{10}H^8O^4$. — Ce corps a été retiré de la racine d'angélique (Buchner). Il cristallise en longues aiguilles. Il fond à 45° et bout à 191°.

1337. Alcool mentholique $C^{20}H^{18}(H^2O^2)$. C'est un corps solide cristallisé en prismes transparents. Il fond à 36°,5 et bout à 213°. Il est laevogyre. Il constitue la partie qui se solidifie quand on refroidit de l'essence de menthe poivrée. Cet alcool, traité par le chlorure de zinc, donne le *menthène* $C^{20}H^{18}$ carbure liquide bouillant à 163°.

1338. Acide oléique $C^{56}H^{54}O^4$. — On le prépare en saponifiant par la litharge l'huile d'olive ou l'huile d'amandes douces ; on épuise par l'éther, qui dissout l'oléate de plomb et laisse le margarate. La solution éthérée, traitée par l'acide chlorhydrique, donne du chlorure de plomb insoluble et de l'acide oléique soluble. On chasse l'éther par distillation : il reste de l'acide que l'on purifie en le faisant congeler à — 6°. On sépare la partie restée liquide, et on solidifie de nouveau : le point de solidification s'élève peu à peu.

L'acide oléique s'obtient dans l'industrie comme produit accessoire de la fabrication de l'acide stéarique. Il sert à faire des savons.

Son point de fusion est 14°. Exposé à l'air, il absorbe environ 20 fois son volume d'oxygène. Soumis à la distillation, il se décompose partiellement en donnant l'éthylène C^4H^4 et ses homologues.

Chauffé avec la potasse, il se dédouble en acide acétique et en acide palmitique. Chauffé avec l'acide azotique, il donne des acides homologues de l'acide acétique $C^4H^4O^4, \dots C^{20}H^{20}O^4$, qui distillent, et de l'acide oxalique avec ses homologues, les acides succinique, adipique, subérique.

Les vapeurs nitriques passant dans l'acide oléique refroidi le transforment en son isomère l'acide *élaïdique*, fusible à 45°.

On ne connaît ni l'alcool ni l'aldéhyde correspondants.

ALCOOLS CAMPHÉNIQUES

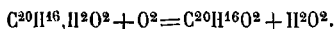
1339. Série $C^{2n}H^{2n-4}O^2$. — On ne connaît jusqu'ici qu'un alcool appartenant à cette série: c'est le *bornéol* ou *camphre de Bornéo* $C^{20}H^{16}, H^2O^2$. Le carbure correspondant est le *bornéène* $C^{20}H^{16}$. L'aldéhyde est le *camphre ordinaire* $C^{20}H^{16}O^2$. L'acide est l'*acide camphique* $C^{20}H^{16}O^4$.

1340. Bornéol $C^{20}H^{16}, H^2O^2$. — On l'extrait à Bornéo et à Sumatra du *Driobalanops aromatica*; il y est mélangé au carbure correspondant, le bornéène $C^{20}H^{16}$. On l'obtient en petits cristaux incolores d'une odeur de camphre et de poivre; il a une saveur brûlante; il fond à 180° et bout à 212°. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Sa solution alcoolique est dextrogyre.

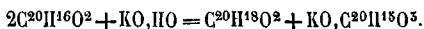
L'essence de valériane contient également un bornéol dextrogyre; on a trouvé un bornéol *lævogyre* dans l'huile de garance.

Le bornéol forme, avec les acides, des éthers composés.

Les corps oxydants, comme l'acide azotique, par exemple, lui enlèvent de l'hydrogène et le transforment en camphre :



Réciproquement, le camphre $C^{20}H^{16}O^2$, chauffé dix heures à 180° avec un solution alcoolique de potasse, donne le bornéol (M. Berthelot):



Le bornéol chauffé avec HCl à 100° donne l'éther bornéol-chlorhydrique $C^{20}H^{16}, HCl$. Cet éther, chauffé à 180° en tube scellé avec un excès de potasse alcoolique, donne le *bornéo-camphène* $C^{20}H^{16}$ (M. Riban).

L'essence de Bornéo, mélange de bornéol et de bornéène, est employée en médecine, dans l'Orient, pour combattre les rhumatismes.

1341. Bornéène $C^{20}H^{16}$. — Le bornéène est sécrété comme le bornéol par le *Dryobalanops aromatica*. C'est un liquide plus léger que l'eau; il bout à 165°; il est *dextrogyre*.

On l'obtient par l'action de l'acide phosphorique sur le bornéol. Le bornéol *lævogyre* donne, dans ces conditions, un bornéène *lævogyre*.

1342. Camphre ordinaire $C^{20}H^{16}O^2$. — On connaît trois modifications isomériques du camphre; elles ont les mêmes propriétés chimiques, mais elles se distinguent par leur action sur la lumière polarisée :

Le camphre du Japon, extrait du *Laurus camphora*, il est dextrogyre.

Le camphre lævogyre, extrait de l'essence de matricaire.

Le camphre inactif, extrait des essences de lavande ou de marjolaine.

Le sodium réagissant sur le camphre dissous dans un carbure (toluène) donne du camphre sodé et du bornéol sodé $2C^{20}H^{16}O^2 + 2Na = C^{20}H^{15}NaO^2 + C^{20}H^{17}NaO^2$ (M. Baubigny).

Le camphre du Japon est extrait du *Laurus camphora*, au Japon, en Chine, et aux îles de la Sonde. L'arbre, déchiqueté en éclats, est mis avec de l'eau dans un alambic (fig. 70) dont le chapiteau est garni de paille de riz; quand on chauffe, le camphre, entraîné par la vapeur d'eau, se condense sur cette paille en petits cristaux grisâtres qui constituent le camphre brut. Le camphre brut, expédié en France, y est raffiné par sublimation dans une fiole à fond plat sur un bain de sable.

Il est alors en masse cristalline, demi-transparente, flexible, à odeur forte et aromatique, à saveur amère et brûlante. Sa densité à 0° est 0,99. Il fond à 175°, et bout à 204°. Sa densité de vapeur est 5,32. Sa solution alcoolique a un pouvoir rotatoire $[\alpha] = +47^{\circ},4$.

On le pulvérise difficilement quand il est sec, mais facilement quand il est imprégné d'un peu d'alcool. L'eau en dissout $\frac{1}{4000}$ de son volume; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Placé sur l'eau et allumé, il brûle avec une flamme fuligineuse et se déplace avec un mouvement gyroïde.

Le camphre donne avec l'acide hypochloreux du camphre monochloré; avec le brome il donne le camphre bromé; l'iode en agissant sur le camphre sodé donne le camphre iodé. Le cyanogène en agissant sur le camphre sodé fournit le camphre cyané (M. Haller).

1343. Carbonyle. — Le camphre dérive du bornéol par oxydation et redonne le bornéol par hydrogénation. Ces propriétés l'avaient classé dans les aldéhydes, mais il s'en distingue par la propriété de fixer H^2O^2 pour donner un acide (acide *campholique*, 1346). Par l'action de l'acide nitrique il donne l'acide camphorique bibasique (1347), au lieu d'un acide monobasique. Il appartient donc comme $C^6H^4O^2$ (1331) au nouveau groupe que M. Berthelot a établi sous le nom de *carbonyles*.

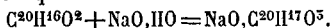
1344. Usages du camphre. — Le camphre est employé comme sédatif et antiseptique. Dissous dans l'alcool étendu (eau-de-vie camphrée), il est utilisé en frictions contre les rhumatismes, les névralgies, etc.

1345. Acide camphique $C^{20}H^{16}O^4$. — Chauffé avec une solution alcoolique de potasse, le camphre donne le bornéol et l'acide *camphique* (1320).

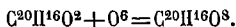
Il se produit aussi par l'action de l'oxygène de l'air sur le camphre sodé dissous dans un carbure d'hydrogène maintenu en ébullition. Le permanganate de potasse, en agissant sur l'acide camphique en solution

neutre ou légèrement alcaline, donne un acide oxycamphique, puis l'acide camphorique (M. de Montjoie).

1346. Acide camphorique $C^{20}H^{18}O^4$. — Les vapeurs de camphre, en passant sur de la chaux sodée à 350° , fixent $H^{20}O^2$, donnent l'acide camphorique $C^{20}H^{18}O^4$ qui fond à 70° et bout à 250° :



1347. Acide camphorique $C^{20}H^{16}O^8$. — Le camphre, chauffé dans une cornue (fig. 122) avec de l'acide nitrique, donne à l'ébullition l'acide camphorique bibasique $C^{20}H^{16}O^8$:



L'acide camphorique est cristallin. Il fond à $62^\circ,5$ et bout à 187° . Il est *dextrogyre* quand il est préparé avec le camphre des laurinéés; il est *lævogyre* quand on le prépare avec le camphre de matricaire. Poids égaux de ces deux acides, de pouvoir rotatoire égal et de signe contraire, se combinent et donnent un acide *inactif*.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

1348. Essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$. — Cette essence s'obtient en distillant avec de l'eau la résine commerciale appelée *térébenthine*, qui coule d'incisions faites aux pins, aux sapins ou aux mélèzes, et qui est un mélange de 15 à 25 d'essence avec 85 à 75 de colophane⁴. L'essence obtenue dans cette distillation est redistillée une seconde fois avec de l'eau, puis rectifiée sur du chlorure de calcium en morceaux. Si on veut l'avoir pure, on neutralise par du carbonate de soude les acides qu'elle forme au contact de l'air, et on la distille au bain-marie dans le vide.

TÉRÉBENTHÈNE $C^{20}H^{16}$. — L'essence ainsi obtenue, à l'aide de la térébenthine de Bordeaux (du pin maritime), constitue l'essence française ou *térébenthène*. Elle bout à $156^\circ,5$. Elle est *lævogyre* $[\alpha] = -40^\circ,32$.

AUSTRALÈNE $C^{20}H^{16}$. — L'essence extraite de la térébenthine anglaise (du pin d'Australie) est l'essence anglaise ou *australène*; elle est *dextrogyre*. Elle présente les mêmes réactions que le térébenthène.

1349. Modification isomériques du térébenthène. — **ISOTÉRÉBENTHÈNE** $C^{20}H^{16}$, **MÉTATÉRÉBENTHÈNE** $C^{40}H^{32}$. — Le térébenthène, chauffé en tube scellé à 250° pendant plusieurs heures, se transforme en deux modifications douées de pouvoir rotatoire; ce sont: l'*isotérébenthène* $C^{20}H^{16}$, liquide de densité 0,845, *lævogyre*, bouillant à 176° , et le *métatérébenthène* $C^{40}H^{32}$, liquide *lævogyre*, de densité 0,913, bouillant à 360° (M. Berthelot).

TÉTRATÉRÉBENTHÈNE $C^{80}H^{64}$. — Le protochlorure d'antimoine, ajouté peu à peu au térébenthène, le transforme en *tétratérebenthène* solide $C^{80}H^{64}$ (M. Riban). Ce corps est soluble dans la benzine et dans l'essence de térébenthine. Il est *dextrogyre* $[\alpha] = +20^\circ$.

⁴ La colophane est un mélange d'acide *pinique* soluble dans l'alcool froid, et d'acide *sylique* soluble dans l'alcool bouillant. Ces deux acides sont isomères; ils résultent de l'oxydation de l'essence et ont pour formule $C^{80}H^{64}O^4$.

TÉRÉBÈNE $C^{20}H^{16}$, COLOPHÈNE $C^{40}H^{32}$. — Le mélange d'essence avec $\frac{1}{20}$ d'acide sulfurique, maintenu pendant vingt-quatre heures à 0° , et agité de temps en temps, donne une masse rouge qui, séparée de l'excès d'acide et distillée, fournit deux modifications dénuées de pouvoir rotatoire : le *térébène* $C^{20}H^{16}$, qui bout à 150° , et le *colophène* $C^{40}H^{32}$, qui bout entre 318° et 320° (H. Sainte-Claire Deville). Ce dernier corps est identique à celui que l'on obtient en distillant la colophane. Il se forme en même temps un peu de *cymène* $C^{20}H^{14}$, et de l'acide sulfureux résultant de l'action de $C^{20}H^{16}$ sur l'acide sulfurique à la température de l'ébullition (M. Riban).

Le fluorure de bore produit la même transformation sur 160° d'essence.

1350. Action de l'acide chlorhydrique. — CHLORHYDRATE LIQUIDE ET CHLORHYDRATE SOLIDE $C^{20}H^{16}, HCl$. — L'acide chlorhydrique exerce sur l'essence une action remarquable : un courant de ce gaz, passant dans l'essence refroidie, donne deux chlorhydrates de térébenthène isomériques $C^{20}H^{16}, HCl$: l'un liquide, brun ; l'autre solide, blanc cristallin (*camphre artificiel*) ; tous deux devient à gauche le plan de polarisation de la lumière.

TÉRÉBYLÈNE $C^{20}H^{16}$. — Le *chlorhydrate liquide* $C^{20}H^{16}, HCl$ donne, lorsqu'on le chauffe, de l'acide chlorhydrique et un liquide inactif, le *térébylène* $C^{20}H^{16}$, qui, par l'acide chlorhydrique, reproduit le chlorhydrate liquide $C^{20}H^{16}, HCl$. Il se distingue ainsi du *térébène* qui, par l'acide chlorhydrique, donne un chlorhydrate de même formule, solide, fusible à 125° (M. Riban) et partiellement décomposable à la température ordinaire.

CAMPHÈNE $C^{20}H^{16}$. — Le *camphre artificiel* ou chlorhydrate solide $C^{20}H^{16}, HCl$ fond à 151° . Chauffé à 240° avec du stéarate de soude, il cède de l'acide chlorhydrique à l'alcali, et donne du *camphène* $C^{20}H^{16}$ solide, fusible à 45° et bouillant à 156° .

Ce camphène, traité par l'acide chlorhydrique, reproduit le camphre artificiel seul. Il absorbe l'oxygène en présence du noir de platine ; il s'oxyde également par l'acide chromique (M. Berthelot), ou sous l'action d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique à 100° (M. Riban), et donne un *camphre* $C^{20}H^{16}O^2$, ayant un pouvoir rotatoire de même sens que le camphène employé.

DICHLORHYDRATE DE TERPILÈNE $C^{20}H^{16}, 2HCl$. — L'essence de térébenthine, mêlée avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique et agitée de temps en temps, donne, au bout d'un mois, un dichlorhydrate $C^{20}H^{16}, 2HCl$, prismes à base rhombe fondant à $49^{\circ}, 5$. Ce *chlorhydrate de terpilène* est isomère du camphre de citron (H. Deville), il en a les réactions essentielles.

TERPILÈNE $C^{20}H^{16}$. — Traité par le potassium, il donne le *terpilène*, qui par HCl gazeux redonne le dichlorhydrate $C^{20}H^{16}, 2HCl$.

1351. Action de l'oxygène. — L'essence de térébenthine brûle avec une flamme fuligineuse lorsqu'une mèche plonge dans le liquide.

L'essence de térébenthine s'oxyde lentement à l'air, et se résinifie en donnant des acides *pinique* et *sylvique* isomères $C^{80}H^{64}O^4$. Mais elle donne

d'abord des composés intermédiaires, doués de propriétés oxydantes et qui décolorent l'indigo, surtout lorsqu'on chauffe légèrement.

TERPINE OU HYDRATE DE TERPILÈNE $C^{20}H^{16}, 2H^{2}O^2 + H^{2}O^2$. — Au contact de l'air humide, l'essence de térébenthine se combine avec les éléments de l'eau et finit par donner un composé $C^{20}H^{20}O^4 + H^{2}O^2$. Ce corps est cristallisé en prismes droits à base rhombe; il fond à 103° . Desséché dans le vide, il perd $H^{2}O^2$ et donne $C^{20}H^{20}O^4$ qui fond à 150° et bout à 254° .

La terpine se produit plus rapidement quand on abandonne pendant plusieurs semaines 8^p d'essence de térébenthine avec 1^p d'alcool et 2^p d'acide azotique étendu (de densité 1,25). On obtient une bouillie cristalline dont on sépare les cristaux sur un entonnoir; on les sèche avec du papier buvard et on les redissout dans l'eau bouillante.

L'acide azotique concentré produit avec l'essence de térébenthine une vive effervescence. S'il est mêlé d'acide sulfurique, il y a inflammation.

1352. Acide téréphthalique $C^{16}H^{10}O^8$. — L'acide azotique étendu donne avec l'essence de térébenthine, à la température d'ébullition, de l'acide téréphthalique $C^{16}H^{10}O^8$, puis de l'acide oxalique $C^4H^2O^8$.

1353. Usages. — L'essence de térébenthine est un dissolvant précieux; elle dissout le soufre, le phosphore, les matières grasses, les résines et le caoutchouc. Elle est employée pour dissoudre les résines et former les vernis à l'essence. L'alcool, mêlé avec un $\frac{1}{10}$ d'essence, a été employé pour l'éclairage, on l'appelait *gaz liquide*. Le mélange à parties égales d'essence de térébenthine et de citron est employé sous le nom d'*essence vestimentale* pour enlever les taches de graisse.

CARBURES ISOMÈRES DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE

ORIGINE	CARBURE.	FORMULE	POUVOIR ROTATOIRE	DENSITÉ	POINT D'ÉBULLITION
Pin maritime.	Térébenthène.	$C^{20}H^{16}$	Lævogyre.	0.864	161°
Pin d'Australie.	Australène.	$C^{20}H^{16}$	Dextrogyre.	0.864	161°
Driobalanops aromatica	Bornéène.	$C^{20}H^{16}$	Dextrogyre.	0.860	165°
Feuilles de sabine.	Essence de sabine.	$C^{20}H^{16}$	Lævogyre.	0.91	155°
Feuilles d'athamanta.	— d'athamanta.	$C^{20}H^{16}$	Lævogyre.	0.845	163°
Girolier des Moluques.	— de girofle.	$C^{20}H^{16}$	Lævogyre.	0.92	144°
Écorce de bouleau.	— de bouleau.	$C^{20}H^{16}$	»	0.847	156°
Résine élémi.	— élémi.	$C^{20}H^{16}$	Lævogyre.	0.85	166°
Baies du genévrier.	— de genèvre.	$C^{20}H^{16}$	Lævogyre.	0.84	160°
Poivre noir.	— de poivre.	$C^{20}H^{16}$	»	0.864	167°
Caoutchouc.	— de caoutchouc.	$C^{20}H^{16}$	»	0.812	174°
Cubèbe.	— de cubèbe.	$C^{20}H^{24}$	Lævogyre.	0.95	250°
Éaume de copahu.	— de copahu.	$C^{20}H^{24}$	Lævogyre.	0.873	260°
Zeste de bergamote.	— de bergamote.	$C^{18}H^{8}$	Dextrogyre.	0.85	180°
Écorce de citron.	— de citron.	$C^{18}H^{8}$	Dextrogyre.	0.84	175°

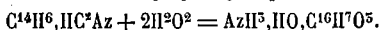
ALCOOLS BENZÉNIQUES

Alcool benzyliq. C ¹⁴ H ¹⁰ (H ² O ²)	Alcool toluïque C ¹⁰ H ⁸ (H ² O ²)	Alcool cuminiq. C ²⁰ H ¹² (H ² O ²)
Aldéhyde benz. C ¹⁴ H ⁶ (O ²)	Aldéhyde toluïq. C ¹⁰ H ⁶ (O ²)	Aldéhyde cum. C ²⁰ H ¹² (O ²)
Acide benzoïque C ¹⁴ H ⁶ (O ⁴)	Acide toluïque C ¹⁰ H ⁶ (O ⁴)	Acide cuminiq. C ²⁰ H ¹² (O ⁴)

1354. État naturel. — Production. — L'aldéhyde *benzylique* constitue la partie principale de l'essence d'amandes amères (**1334**). L'aldéhyde *cuminique* forme l'essence de cumin que l'on obtient en distillant les graines de cumin avec de l'eau. Ces aldéhydes, traités par une solution alcoolique de potasse, ont fourni, l'un l'alcool *benzylique*, l'autre l'alcool *cuminique*.

L'acide *cuminique* C²⁰H¹²O⁴ a été obtenu en faisant agir la potasse fondue sur l'aldéhyde *cuminique*.

Quant à l'acide *toluïque* C¹⁰H⁸O⁴, il a été obtenu en traitant, par une solution de potasse, l'éther benzylicyanhydrique :



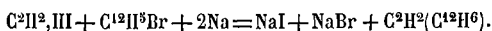
L'acide une fois produit, on a chauffé le toluate de chaux avec du formiate de chaux, ce qui a donné l'aldéhyde C¹⁶H⁸O², et ce dernier, traité par une solution alcoolique de potasse, a donné l'alcool correspondant C¹⁶H⁸(H²O²) (M. Cannizaro).

ALCOOL BENZYLIQUE.

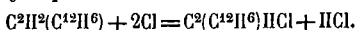
1355. Alcool benzylique C¹⁴H¹⁰, H²O². — Cet alcool, par ses réactions et par celles de ses dérivés, appartient à la série grasse; il reproduit les caractères essentiels de l'alcool méthylique.

L'alcool benzylique se comporte comme de l'alcool méthylique C²H²(H²O²) dans lequel 4 vol. d'hydrogène auraient été remplacés par 4 vol. de benzine C¹²H⁶. Les propriétés du moule, du type chimique, n'ont pas été altérées par la substitution de C¹²H⁶ à H².

Ce rapprochement est justifié par l'expérience suivante de MM. Fittig et Tollens, qui ont produit synthétiquement la substitution de 4 vol. de benzine à 4 vol. d'hydrogène dans l'hydrure de méthylène C²H⁴. Pour cela, ils ont fait réagir le sodium sur un mélange d'éther méthyliodhydrique et de benzine bromée.



Ce composé, traité à la température d'ébullition par le chlore, a donné l'éther *benzylchlorhydrique* :



L'éther benzylichlorhydrique ainsi obtenu par synthèse, traité par une solution alcoolique d'acétate de potasse, donne du chlorure de potassium et de l'éther *benzylacétique* qui, saponifié par une solution aqueuse de potasse, fournit l'alcool *benzylique*.

1356. Préparation de l'alcool benzylique. — On prépare ordinairement l'alcool benzylique en mélangeant 1 volume d'essence d'amandes amères avec 1 volume d'alcool absolu et 6 volumes d'une solution alcoolique de potasse saturée; on agite le mélange, il s'échauffe, puis, au bout de quelques minutes, le benzoate de potasse cristallise; on distille pour chasser l'alcool : on reprend par l'eau pour dissoudre le benzoate et on épuise le résidu par l'éther, qui dissout l'alcool benzylique. On obtient ainsi une huile brune que l'on rectifie sur la potasse solide.

C'est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur faible et agréable; sa densité est 1,065; il bout à 207°.

Avec l'acide chlorhydrique, il donne l'éther *benzylchlorhydrique* $C^{14}H^6, HCl$, liquide bouillant à 175°. Ce corps traité par le sodium donne le *dibenzyle* $C^{28}H^{14}$ solide fondant à 52° et bouillant à 284°.

Chauffé à 120° avec l'acide borique fondu et pulvérisé, il donne l'éther *benzylique* $C^{28}H^{14}O^2 = C^{14}H^6(C^{14}H^8O^2)$, liquide huileux, à reflets bleus.

L'alcool benzylique, oxydé par l'acide azotique étendu, donne l'*aldéhyde* $C^{14}H^6O^2$ (**1334**).

Traité par l'acide chromique, il fournit l'*acide benzoïque* $C^{14}H^6O^4$ (**1337**).

ALDÉHYDE BENZYLIQUE.

1357. Aldéhyde benzylique $C^{14}H^6O^2$. — **Essence d'amandes amères.** — L'essence d'amandes amères est un mélange d'aldéhyde benzylique et d'acide cyanhydrique. Ces deux corps n'existent pas dans les amandes amères; ils se produisent, par le dédoublement de l'*amygdaline* ($C^{40}H^{27}AzO^{22}$), au contact de l'eau et de l'*émulsine* qui existe dans ces amandes (Liebig et Whöler¹).

1358. Préparation de l'aldéhyde benzylique. — Pour le préparer, on délaye les tourteaux d'amandes amères avec de l'eau dans un alambic, puis on y fait passer un courant de vapeur d'eau.

L'aldéhyde est entraîné avec l'acide cyanhydrique. Pour l'isoler, on le sépare d'abord de l'eau (qui est employée en médecine sous le nom d'*eau distillée d'amandes amères* et qui retient la plus grande partie de l'acide cyanhydrique), puis on traite l'essence par du bisulfite de soude; il se forme une combinaison cristalline que l'on comprime entre des papiers

¹ **AMYGDALINE** $C^{40}H^{27}AzO^{22}$. — Pour isoler l'*amygdaline*, on écrase les amandes et on les soumet à l'action d'une presse hydraulique, pour en extraire l'huile fixe; on épuise ensuite les tourteaux par l'alcool bouillant, qui coagule l'*émulsine* et dissout l'*amygdaline*.

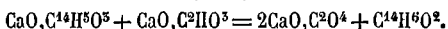
On chasse par distillation la plus grande partie de l'alcool; on précipite l'*amygdaline* par l'éther, et, après l'avoir exprimée entre des feuilles de papier à filtre, on la redissout dans l'eau dans laquelle on a broyé des amandes douces qui contiennent de l'*émulsine* sans contenir d'*amygdaline*, on constate immédiatement l'odeur de l'essence d'amandes amères :



Cette réaction s'effectue également dans l'organisme lorsqu'on a mangé des amandes amères : de là le danger d'empoisonnement par l'acide cyanhydrique quand on en absorbe de grandes quantités.

à filtre, et qu'on lave à l'eau froide. On la redissout ensuite dans l'eau bouillante et on ajoute de la soude caustique; l'aldéhyde se sépare, on décante, on dessèche sur du chlorure de calcium, et on rectifie.

L'aldéhyde benzylrique peut être obtenu en réduisant le benzoate de chaux par le formiate de chaux (Piria) :

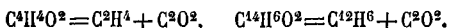


Il prend également naissance lorsqu'on traite l'éther benzylchlorhydrique chloré par HgO (Beilstein) ou par AzO^5, HO (C. Lauth et Grimaux).

1359. Propriétés. — L'aldéhyde benzylrique est un liquide incolore très-réfringent, d'une odeur agréable, d'une saveur aromatique. Il est soluble dans 50^p d'eau froide, et en toute proportion dans l'eau bouillante.

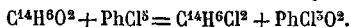
Sa densité à 0° est 1,064; Il bout à 179°⁵; sa densité de vapeur est 3,72. Elle a une odeur irritante (l'essence commerciale est vénéneuse).

Sous l'influence de la chaleur, l'aldéhyde benzylrique se dédouble comme l'aldéhyde vinique :

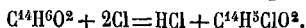


L'air, sous l'influence de la lumière, oxyde l'aldéhyde contenu dans l'essence d'amandes amères et donne de l'acide benzoïque. Aussi tous les flacons où l'on conserve l'essence sont tapissés, à leur partie supérieure, de cristaux d'acide benzoïque.

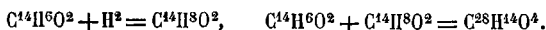
Avec le perchlorure de phosphore on a l'*ether benzylchlorhydrique chloré* :



CHLORE. — Le chlore donne le *chlorure benzoïque* (Liebig et Vöhler) :



1360. Hydrobenzoïne $\text{C}^{28}\text{H}^{14}\text{O}^4$. — L'amalgame de sodium et l'eau donnent, au contact de l'aldéhyde benzylrique, par suite d'absorption d'hydrogène, de l'*alcool benzylrique* ($\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^2$) et de l'*hydrobenzoïne* $\text{C}^{28}\text{H}^{14}\text{O}^4 = \text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^2, \text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^2$:



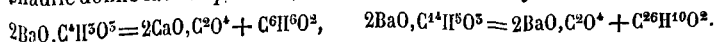
Ces réactions rappellent celles qui se produisent avec l'aldéhyde.

1361. Benzoïne $\text{C}^{28}\text{H}^{12}\text{O}^4$. — Avec une solution alcoolique de potasse, l'aldéhyde benzylrique donne de l'alcool benzylrique et du benzoate de potasse; il se forme, en outre, s'il y a de l'acide cyanhydrique, de la *benzoïne* aldéhyde benzylrique condensée $\text{C}^{28}\text{H}^{12}\text{O}^4$, qui est un aldéhyde-alcool (*aldol benzylrique*) analogue à l'aldol éthylique (**1226**) de M. Wurtz.

Avec la potasse en fusion, l'aldéhyde benzylrique donne de l'hydrogène et du benzoate de potasse.

BENZONE.

1362. Benzone ou benzophénone $\text{C}^{26}\text{H}^{10}\text{O}^2$. — Le benzoate de baryte chauffé donne la *benzophénone*, comme l'acétate de baryte donne l'acétone :



La benzophénone $C^{26}H^{10}O^2 = C^{14}H^4(C^{12}H^6)O^2$ est liquide; elle bout à 250° .

ACIDE BENZOÏQUE.

1363. Acide benzoïque $C^{14}H^6O^4$. — Cet acide se trouve dans le benjoin, dans le baume de Tolu, dans le bois de gayac.

Pour le préparer, on met du benjoin concassé en poudre grossière dans un têt en terre (fig. 397), on tend au-dessus une feuille de papier à filtre que l'on colle sur les bords. Cette feuille forme la base d'un cône de carton dont l'ouverture est fixée sur les bords du têt. On chauffe ensuite lentement pendant 3 ou 4 heures. On trouve après refroidissement, sur les parois du cône et sur le diaphragme, des lamelles cristallines minces d'acide benzoïque (fleurs du benjoin) ¹.

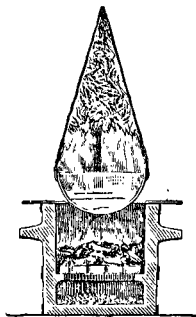
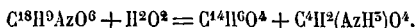


Fig. 397. — Préparation de l'acide benzoïque.

On obtient un meilleur rendement en formant une pâte liquide avec du benjoin et du carbonate de soude, chauffant cette pâte pendant quelques heures, puis l'étendant d'eau pour dissoudre le benzoate de soude. La liqueur filtrée est traitée par l'acide sulfurique : l'acide benzoïque se précipite, on le redissout dans l'alcool pour le débarrasser d'une résine qui s'est précipitée en

même temps que lui.

On prépare une grande quantité d'acide benzoïque en faisant bouillir l'urine concentrée des herbivores avec de l'acide chlorhydrique. Cette urine contient de l'acide hippurique $C^{18}H^9AzO^6$ qui, sous l'influence de l'acide chlorhydrique bouillant, se dédouble au contact de l'eau en acide benzoïque et glycocole (**1371**):



Le même dédoublement se produit à la température ordinaire par fermentation sous l'influence d'une torulacée ² (M. Van Thieghem).

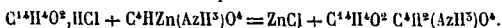
1364. Propriétés. — L'acide benzoïque est cristallisé en aiguilles très-minces, brillantes, inodores, d'une saveur faible; il fond à 121° et bout à 250° . Ses vapeurs excitent la toux. Un litre d'eau en dissout $1^s, 70$

¹ Le benjoin coule d'incisions faites au styrax benjoin, arbre qui croît à Sumatra, à Java, à Malacca.

On l'a employé dans les amorces des projectiles. Le mélange de benjoin et de chlorate de potasse s'enflammant au contact de l'acide sulfurique, on plaçait l'acide dans une ampoule en verre mince qui se brisait au moment où le projectile frappait son but, et l'acide en se répandant sur le mélange en déterminait l'inflammation.

² L'acide hippurique ne diffère de l'acide benzoïque que par la substitution de 1 équivalent de glycocole à 4 volumes de vapeur d'eau.

M. Dessaigne a produit la réaction inverse en faisant réagir le glycocole zincique $C^4H^2Zn(AzH^5)O^4$ sur le chlorure benzoïque $C^{14}H^6O^2.HCl$:

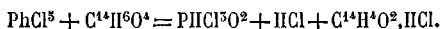


à 0°; 2^{gr},45 à 15°, et 58^{gr} à 100° (M. E. Bourgoin). Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

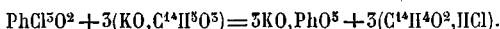
Chauffé, il fond et brûle avec une flamme éclatante. Quand on fait passer ses vapeurs dans un tube de porcelaine, on obtient une réaction semblable à celle que donne l'acide acétique :



Le chlore donne, avec l'acide benzoïque, de l'acide benzoïque chloré $C^4H^5ClO^4$. Avec de l'acide azotique, il donne l'acide benzoïque nitré $C^4H^5(AzO^4)O^4$. Avec le perchlorure de phosphore, il donne du chlorure benzoïque :

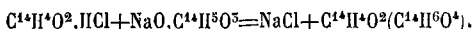


1365. Chlorure benzoïque $C^4H^4O^2, HCl$. — Ce corps s'obtient par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le benzoate de potasse :



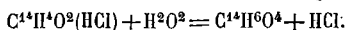
C'est un liquide incolore, d'une odeur irritante ; il est très-réfringent. Sa densité à 0° est 1,23. Il bout à 198°,7 (Liebig et Wöhler).

En réagissant sur le benzoate de soude, il donne l'acide benzoïque anhydre :



Ce chlorure, en réagissant sur les sulfure, cyanure, iodure de potassium, donne des sulfure, cyanure, iodure benzoïque (Liebig et Wöhler).

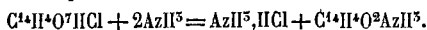
En agissant sur l'eau il donne de l'acide benzoïque :



DÉRIVÉS AZOTÉS.

1366. Benzamide $C^4H^4O^2, AzH^5$. — La benzamide s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure benzoïque.

1367. Benzonitrile C^4H^5Az . — On l'obtient dans la distillation du benzoate d'ammoniaque :



ALCOOLS CINNAMIQUES ($C^{2n}H^{2n-10}, H^2O^2$)

1368. Série $C^{2n}H^{2n-10}H^2O^2$. — On connaît deux alcools qui correspondent à cette formule ; ce sont l'alcool cinnamique $C^{18}H^8, H^2O^2$ et la cholestérine $C^{52}H^{42}, H^2O^2$. Ce dernier, découvert par M. Chevreul dans la bile de l'homme et des animaux, est un des produits de la désassimilation du système nerveux ; il sera étudié avec les autres produits de l'organisme animal.

1369. Alcool cinnamique $C^{18}H^8, H^2O^2$. — Il a été obtenu par M. Simon en 1839 en distillant la styracine (*éther cinnamylcinnamique*) avec une solution de potasse. Cette saponification donne de l'alcool cinnamique qui distille avec l'eau, et il reste du cinnamate de potasse.

L'alcool cinnamique est solide ; il fond à 33° et bout à 262°. Il est in-

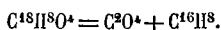
soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. En s'oxydant au contact de l'air, il donne l'aldéhyde cinnamique.

1370. Éther cinnamylcinnamique $C^{18}H^{18}(C^{18}H^{18}O^4)$. — Il existe, mêlé avec du *cinnamène* et de l'*acide cinnamique* libre, dans le styrax liquide, il existe également dans le baume du Pérou (**1347**). Pour le séparer, on distille d'abord le styrax avec de l'eau qui enlève l'acide cinnamique libre ; on lave à l'alcool froid, puis on dissout dans l'alcool bouillant. La styracine cristallise par refroidissement. Elle est blanche, fusible à 44° .

1371. Aldéhyde cinnamique $C^{18}H^{18}O^2$. — Elle a été découverte en 1854 par MM. Dumas et Péligot dans les huiles de *cannelle* et de *cassia* (extraites par distillation des écorces du *Cinnamomum verum* avec de l'eau). On isole l'aldéhyde en agitant l'essence avec du bisulfite de soude, comprimant les cristaux, les lavant à l'eau froide et les décomposant ensuite par l'acide sulfurique qui met l'aldéhyde en liberté.

Cet aldéhyde, en s'oxydant, donne l'*acide cinnamique* que l'on trouve en cristaux dans les flacons où l'on conserve longtemps ces essences.

1372. Acide cinnamique $C^{18}H^{18}O^4$. — Il existe dans le styrax liquide et dans les baumes de Tolu et du Pérou (MM. Dumas et Péligot). On le prépare en chauffant le styrax liquide avec moitié de son poids de soude et un excès d'eau. La dissolution de cinnamate de soude, séparée des matières résineuses, est ensuite décomposée par l'acide sulfurique. On purifie l'acide en le redissolvant dans l'eau bouillante ou dans l'alcool. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, fusibles à 129° , et bouillant à 290° . Cet acide se décompose sous l'influence de la chaleur en acide carbonique et *cinnamène* :



1373. Cynnamène (Styrolène) $C^{16}H^{18}$. — Ce corps est liquide, incolore, d'une odeur aromatique. Sa densité à 0° est 0,924 ; il bout à 145° . Il existe dans le styrax liquide ; il agit sur la lumière polarisée. On obtient un styrolène inactif par l'action de la chaleur sur un mélange de benzine et d'acétylène ; réciproquement, le styrolène se décompose partiellement, sous l'influence de la chaleur, en benzine et en acétylène.

1374. Huiles essentielles. — Un certain nombre des corps volatils que nous venons d'étudier existent dans les principes odorants contenus dans différents organes des végétaux. On désignait autrefois ces principes volatils sous le nom d'huiles essentielles ou d'essences, et on les distinguait des huiles fixes par leur propriété de laisser sur le papier une tache translucide comme celle des huiles fixes, mais susceptible de disparaître sous l'influence de la chaleur. Ces corps, doués d'une odeur vive et pénétrante, entrent en ébullition aux environs de 150° ; ils ont une saveur brûlante ; ils sont peu solubles dans l'eau, mais ils se dissolvent dans l'alcool, dans l'éther et dans les huiles grasses. Les essences brûlent à l'air avec une flamme fuligineuse.

Ces essences formaient un groupe très-artificiel, car il contenait des corps doués de fonctions chimiques très-différentes ; ainsi on y trouvait :

1° Des carbures d'hydrogène (essence de térébenthine, de citron, de bergamote⁴, et isomères (1353); styrolène (1373), etc.;

2° Des alcools tels que le bornéol (1340), le menthol (1337);

3° Des aldéhydes : essences d'amandes amères (1357), de cumin (1354), de cannelle (1371), de camomille romaine, etc.;

4° Des acides : acide benzoïque (1363), acide cinnamique (1372);

5° Des éthers simples ou composés : essences d'ail, de moutarde, styracine (1370), etc.

Ces essences sont mêlées, dans les suc végétaux, soit avec des matières albuminoïdes, soit avec des produits d'oxydation (résines acides).

On extrait quelques essences par simple pression, mais le plus grand nombre s'obtient en mêlant avec de l'eau les parties du végétal ou les suc qui les contiennent, et soumettant le tout, dans un alambic, à l'action d'un courant de vapeur d'eau. La tension de vapeur des essences est assez grande à 100°, pour qu'elles soient entraînées par la vapeur d'eau; on les reçoit dans des récipients florentins (fig. 598), où l'huile se rassemble (si elle est plus légère que l'eau) à la partie supérieure, et s'écoule par l'ouverture *b* pendant que l'eau, gagnant le fond, sort par le col de cygne *c*. Cette eau garde l'odeur de l'essence et est employée en pharmacie sous le nom d'eau distillée (eau distillée d'amandes amères, par exemple) (1358).

Le résidu de la distillation constitue les résines sèches.

1375. Résines. — Les résines sont des corps solides à cassure conchoïdale, généralement colorés en jaune ou en brun et plus ou moins transparents. Elles sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, l'éther et les huiles volatiles. On les obtient ordinairement comme résidus de la distillation de suc recueillis en faisant des incisions aux végétaux; elles s'y trouvent dissoutes dans une essence. Les résines se forment constamment dans l'oxydation lente des essences au contact de l'air.

Les résines brûlent à l'air avec une flamme épaisse, très-fuligineuse. Chauffées, elles se décomposent, et donnent des carbures d'hydrogène, qu'on peut employer comme gaz de l'éclairage.

En présence des alcalis, les résines jouent le rôle d'acides faibles : ainsi la colophane (mélange d'acide pinique $C^{80}H^{64}O^4$ soluble dans l'alcool froid, et d'acide sylvique isomère soluble dans l'alcool bouillant), traitée par la soude du commerce, donne un savon résineux. Ce savon est employé dans le collage du papier à la mécanique. On le mêle en proportion de 20 à 50 pour 100 dans les savons appelés *savons économiques*.

⁴ L'eau de Cologne est une dissolution d'huiles essentielles dans l'alcool; on a une bonne eau de Cologne en dissolvant les matières suivantes dans 5 kilog. d'alcool à 36° :

Essence de citron. . .	11 grammes.	Essence de cédrat . . .	8 grammes.
Essence de bergamote. 10	—	Esprit de romarin. . .	250 —

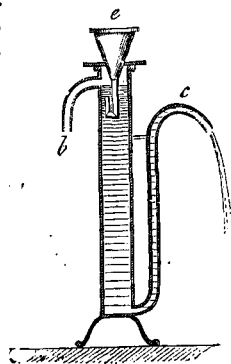


Fig. 598.
Récipient florentin.

RÉSINE.	VÉGÉTAL.	CONTRÉE.
Le mastic.	Pistacia lentiscus.	Ile de Chio.
La sandaraque.	Thuya articulata.	Barbarie.
Le copal.	Hymenæa verrucosa.	Indes.
La résine élémi.	Amyris elemifera.	Amérique méridionale.
La laque.	Croton laceiferum.	Indes.
La colophane.	Pinus, abies, Larix.	Europe.
Le succin.	Lignites.	Europe.
Le gayac.	Gayacum officinale.	Antilles.
Jalap.	Racine de convolvulus jalapa.	Nouvelle Espagne.

1376. Baumes. — On appelle *baumes* les matières résineuses qui contiennent de l'acide cinnamique ou de l'acide benzoïque.

BAUMES.	VÉGÉTAL.	CONTRÉE.
Baume du Pérou.	Myroxylon peruiferum.	San Salvador.
— de Tolu	Écorce du toluifera balsamum.	Amérique méridionale.
— styrax.	Liquidambar styraciflua.	Mexique, Virginie.
— benjoin.	Styrax benjoin.	Sumatra, Java.
— de La Mecque.	Amyris opobalsamum.	Judée, Égypte.

1377. Gommés-résines. — Les *gommés-résines* sont des mélanges de résines et de gomme; elles résultent de l'évaporation à l'air des suc d'un grand nombre de plantes; telles sont : l'*asa foetida*, la *gomme-ammoniaque*, la *myrrhe*, la *gomme-gutte*.

GOMMES RÉSINES.	VÉGÉTAL.	CONTRÉE.
Asa foetida.	Racine du ferula asa foetida.	Perse.
Euphorbe.	Euphorbia officinalis.	Afrique.
Galbanum.	Bubon galbanum.	Éthiopie.
Encens.	Amyris.	Indes, Afrique.
Myrrhe.	Balsamodendron myrrha.	Arabie, Abyssinie.
Gomme-gutte.	Stalagmitis cambogioides.	Presqu'île de Cambodge.
Gomme ammoniaque.	Heracleum gummiferum.	Égypte.
Sagapenum.	Ferula persica.	Égypte.
Scammonée.	Convolvulus scammonia.	Alep, Smyrne.

1378. Vernis. — Les vernis sont des dissolutions de résines soit dans l'alcool (*verniss à l'alcool pour meubles*), soit dans les essences (*verniss à l'essence pour métaux*), soit enfin dans les huiles siccatives (*verniss gras pour voitures*). La *térébenthine*, qui coule du pin maritime, est un vernis naturel. Appliquées en couches minces sur les corps, ces dissolutions séchent à l'air et laissent un vernis solide qui préserve de l'humidité et des autres causes de destruction.

VERNIS A L'ALCOOL		
POUR MEUBLES.	POUR INSTRUMENTS A CORDE.	POUR LAITON.
Copal tendre. 90	Sandaraque. 120	Laque. 180
Sandaraque 180	Laque en grains. 60	Succin fondu. 60
Mastic. 90	Mastic. 30	Gomme-gutte. 6
Térébenthine 75	Benjoin. 30	Santal rouge. 1
Alcool. 1000	Térébenthine. 120	Sandragon. 55
	Alcool. 1000	Alcool. 1000

VERNIS A L'ESSENCE

POUR TABLEAUX.	POUR BOIS DORÉ ET MÉTAUX.	POUR LE FER.
Mastic 360	Colophane 15	Colophane 120
Térébenthine 45	Succin. 60	Sandaraque 180
Camphre 15	Élémi. 50	Laque 60
Essence de térébenthine 1000	Essence de térébenthine. 375	Essence de térébenthine 120
		Alcool 180

VERNIS GRAS

POUR LES PEINTRES.	JAUNE.	AU COPAL.
Sandaraque 120	Résine blanche 60	Copal fondu 600
Mastic 30	Sandaraque 60	Mastic 18
Térébenthine 6	Aloès 30	Encens 30
Huile de lin cuite 750	Huile de lin cuite 500	Huile d'aspic 25
Essence de térébenthine 90	Essence de térébenthine 10	Huile de lin cuite 1000

La cire à cacheter est originaire de l'Inde, où l'on récolte la résine laque. On obtient une bonne cire à cacheter rouge en mêlant :

Résine laque 48 parties.	Baume du Pérou 1 parties.
Térébenthine de Venise. 12 —	Vermillon 56 —

1379. Caoutchouc. — Le caoutchouc nous vient soit du Brésil, et en particulier de la province de Para, soit des Indes ou de Java, ou enfin du Gabon (Sénégal). Il est contenu dans le suc laiteux qui coule des incisions faites aux arbres du genre *Hevea* (Brésil, Guyane), ou du *siphonia cautchu* (Brésil), ou du *ficus elastica* (Indes).



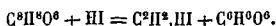
Fig. 399.
Poires de caoutchouc brut.

Le suc laiteux est reçu dans des baquets, on y trempe soit des poires en argile, soit des battoirs en bois, et on dessèche le jus qui y adhère, en passant dans la flamme d'un feu de bois vert. En recommençant un certain nombre de fois l'immersion et la dessiccation du suc adhérent, on obtient une couche épaisse de caoutchouc, que l'on sépare de l'argile (poires de caoutchouc) ou de la planche de bois sur laquelle elle s'était formée¹.

Le caoutchouc ainsi obtenu est blanc quand il est pur, il se colore en brun sous l'action prolongée de la lumière. Sa densité varie de 0,920 à 0,942 ; il est

¹ DAMBONITE $C^8H^8O^6$. — Les sucres végétaux qui fournissent le caoutchouc n'ont pas encore été étudiés. M. A. Girard, en recueillant le suc, non encore épaissi, contenu dans l'intérieur de pains de caoutchouc récemment importés du Gabon, a pu en extraire une matière sucrée bien cristallisée, dénuée de pouvoir rotatoire, qu'il a appelée la *dambonite*. Il lui a suffi d'épuiser par l'alcool le suc préalablement évaporé.

DAMBOSE $C^8H^8O^6$. — La formule de la dambonite est $C^8H^8O^6 = C^8H^8(C^2H^4)O^6$. Cette substance traitée par l'acide iodhydrique donne de l'éther métyliodhydrique et de la *dambose* $C^8H^8O^6$:



BORNÉSITE $C^{14}H^{14}O^{12}$. — M. Aimé Girard a extrait du caoutchouc de Bornéo une substance appelée *bornésite*, $C^{14}H^{14}O^{12} = C^{12}H^{12}(C^2H^4)O^{12}$.

MATÉZITE $C^{20}H^{20}O^{18}$. — Le caoutchouc de Madagascar lui a fourni la *matézite* $C^{20}H^{20}O^{18} = C^{18}H^{18}(C^2H^4)O^{18}$. Ces corps se comportent comme la dambonite quand on les traite par l'acide iodhydrique.

souple et élastique entre 10° et 35°. Il devient dur et à peine extensible à 0°. A 100°, il devient visqueux; il fond vers 180°.

Les surfaces fraîchement coupées adhèrent et se soudent par pression. Il paraît formé de deux substances : l'une élastique, fibreuse ou cellulaire, l'autre poisseuse semi-fluide et contenue dans les utricules de la première. Le caoutchouc, réduit en lames minces, laisse passer les gaz avec des vitesses inégales, aussi Graham s'en est servi comme dialyseur.

GAZ.	VITESSE.	GAZ.	VITESSE.
Azote.	1	Oxygène.	2,536
Oxyde de carbone.	1,115	Hydrogène.	5,500
Gaz des marais.	2,148	Acide carbonique	15,585

Le caoutchouc est insoluble dans l'eau; il se gonfle dans l'huile légère de houille et dans l'éther; on peut le dissoudre dans un mélange de sulfure de carbone avec 5 pour 100 d'alcool absolu.

Soumis à l'action d'une température élevée, il se décompose en donnant du *caoutchène* C^8H^8 , de l'*isoprène* $C^{10}H^8$ et de la *caoutchine* $C^{20}H^{16}$. L'hydrate de caoutchine $C^{20}H^{16} \cdot 2H^2O + H^2O^2$ et l'hydrate d'isoprène sont identiques avec la terpine (M. G. Bouchardat).

Il brûle au contact de l'air et d'une flamme avec un grand éclat.

Le chlore l'attaque lentement. Il résiste à l'action des acides et des alcalis à la température ordinaire.

Le soufre, en se combinant avec la partie fluide du caoutchouc, dans la proportion de 1 à 2 pour 100, donne au caoutchouc la propriété de rester élastique aux basses températures, et de ne pas devenir poisseux, même à 100°.

Combiné au caoutchouc dans la proportion de 20 à 35 pour 100, le soufre donne au caoutchouc la dureté du marbre ou de l'ivoire (*caoutchouc durci*).

Le caoutchouc a été connu en Europe par un échantillon expédié par La Condamine, qui avait été envoyé au Pérou en 1736 par l'Académie des sciences. A la fin du siècle dernier, on l'employa pour effacer les traits de crayon (gomme élastique); en 1820, Nadler le découpa en fils pour tissus élastiques (bretelles, etc.). Makintosch utilisa le caoutchouc dissous pour l'étendre sur les étoffes et les rendre imperméables.

Actuellement, on emploie en France plus de 1,250,000 kilogr. de caoutchouc.

On commence par le déchiqueter et le réduire en feuilles persillées de trous en le faisant passer, sous un filet d'eau, entre deux cylindres qui tournent avec des vitesses inégales; on le débarrasse de cette façon des débris de bois dont il était mélangé. Les feuilles séchées et saupoudrées de soufre ou d'oxyde de plomb passent entre les cylindres d'un laminoir; on les pétrit ensuite dans un *loup*, pour leur donner plus d'homogénéité; enfin on les comprime sous une presse hydraulique, et on abandonne, pendant des mois, dans une cave, le caoutchouc, ainsi amené en blocs (caoutchouc bloqué).

Le caoutchouc, rendu homogène par ces opérations, est découpé par des scies mécaniques en lames minces. Celles-ci peuvent être divisées en fils de diverses grosseurs (les fils les plus employés sont assez fins pour qu'il en tienné 7,000 mètres par kilogramme).

1380. Vulcanisation du caoutchouc. — La vulcanisation du caoutchouc (combinaison avec 1 à 2 pour 100 de soufre) peut se faire de plusieurs manières :

1° PROCÉDÉ HANCOCK. — On plonge le caoutchouc dans un bain de soufre fondu

à 120°; il en absorbe 10 à 12 pour 100. On chauffe ensuite à 130°; la combinaison de 1 à 2 pour 100 s'effectue; le reste est mécaniquement interposé.

On peut enlever le soufre non combiné en faisant bouillir le caoutchouc vulcanisé avec une dissolution de soude. Cette précaution est indispensable pour les tubes employés dans la préparation des gaz purs dans les laboratoires.

2° PROCÉDÉ GOODYEAR. — On vulcanise plus généralement le caoutchouc après l'avoir, dès l'origine, chargé de fleur de soufre qui a été incorporée dans la masse pendant le pétrissage; il suffit, pour déterminer la combinaison, de chauffer le caoutchouc, ainsi chargé de soufre, à la température de 140°, soit dans une étuve à air sec, soit dans la vapeur d'eau à $4\frac{1}{2}$ atmosphères.

5° PROCÉDÉ PARKES. — On plonge les objets à vulcaniser dans du sulfure de carbone auquel on a ajouté 2 pour 100 de chlorure de soufre. La durée du contact est d'environ 2 minutes pour les objets de 1^{mm} d'épaisseur (ballons, etc.). On plonge ensuite dans l'eau froide qui s'oppose à la volatilisation du liquide et lui permet de pénétrer dans toute l'épaisseur du caoutchouc.

On a soin de ne vulcaniser le caoutchouc que lorsqu'on l'a amené à son état définitif (tubes, ballons, vêtements, courroies, souliers, etc.), parce qu'une fois combiné au soufre le caoutchouc ne peut plus se souder à lui-même, ni se coller sur les étoffes à l'aide du caoutchouc dissous.

1381. **Gutta-percha.** — La gutta-percha est une matière analogue au caoutchouc; c'est le suc laiteux qui coule d'arbres du genre *Inosandra*, qui ont jusqu'à 20 mètres de hauteur et 2 mètres de diamètre. Ce suc laiteux est formé d'eau et d'une matière formant émulsion, qu'on sépare. Cette matière, en s'évaporant, devient visqueuse et filante; on l'enroule alors comme de la ficelle sur une planche mince et on en fait les pains de gutta.

Cette gutta paraît formée de trois substances: la gutta C⁴⁰H⁵², dans la proportion de 75 à 80 pour 100; la fluaville C⁴⁰H⁵²O², dans la proportion de 6 à 4 pour 100, et l'albane C⁴⁰H⁵²O⁴, dans la proportion de 19 à 14 pour 100.

Sa densité varie de 0,975 à 0,980.

Elle est insoluble dans l'eau, elle se dissout dans le sulfure de carbone. Elle est dure et non élastique à la température ordinaire; elle se ramollit vers 50° à 60°; elle fond vers 130°. Chauffée plus fortement, elle donne, à la distillation, l'isoprène C¹⁰H⁸ et la caoutchine C²⁰H¹⁶. Elle s'oxyde lentement au contact de l'air sous l'influence de la lumière et devient cassante.

La gutta brute est d'abord déchiquetée, comme le caoutchouc, et réduite en feuilles persillées, pour la débarrasser des débris étrangers (écorces, bois). On la pétrit ensuite sous l'eau et on la soumet au laminage. La gutta se soude à elle-même avec facilité, aussi peut-on en faire des vases de formes très variées: cuvettes, entonnoirs, bouteilles pour l'acide fluorhydrique, etc. On l'emploie pour prendre des empreintes d'une grande perfection; il suffit pour cela de la ramollir sous l'eau à 50°, puis de l'appliquer avec pression sur les médailles que l'on veut reproduire; la gutta pénètre dans tous les détails de la pièce et en reproduit exactement toute la finesse. Ces moules frottés avec de la plombagine sont constamment employés en galvanoplastie.

On utilise la propriété qu'a la gutta-percha d'être un corps mauvais conducteur pour isoler les fils des câbles télégraphiques.

CHAPITRE V

ALCOOLS DIATOMIQUES — GLYCOL — ÉTHERS DU GLYCOL
 PRODUIT DE DÉSHYDRATATION — OXYDE D'ÉTHYLÈNE — PRODUITS D'OXYDATION :
 ACIDE GLYCOLIQUE — ACIDE OXALIQUE — DÉRIVÉS AZOTÉS : OXYÉTHYLÉNAMINES. — ÉTHYLÈNE-
 DIAMINE. — GLYCOCOLLE — OXAMIDE — DINITRILE. — ACIDE OXAMIQUE
 NITRILE ACIDE — HOMOLOGUES DU GLYCOL — ACIDE LACTIQUE
 ACIDE SUCCINIQUE.

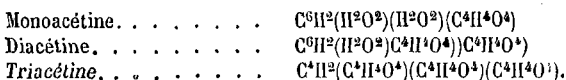
ALCOOLS POLYATOMIQUES

1382. Alcools polyatomiques. — Nous avons vu que le mémorable travail de MM. Dumas et Péligot sur l'esprit de bois a généralisé en 1855 le sens du mot alcool. L'alcool du vin est devenu le type d'une classe nombreuse de corps susceptibles d'en reproduire toutes les réactions essentielles. Une nouvelle extension a été donnée en 1854 par M. Berthelot à la signification du mot alcool.

Les alcools antérieurement connus, comme l'alcool ordinaire $C^2H^4(H^2O^2)$, contiennent H^2O^2 susceptibles d'être remplacés par 1 équivalent d'acide monobasique comme l'acide acétique ($C^2H^4O^4$). M. Berthelot a établi que dans la glycérine $C^6H^{12}O^6$ on peut remplacer 3 fois H^2O^2 par $C^4H^4O^4$ et que ce corps dont la formule peut s'écrire :



donne :



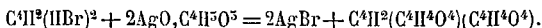
La glycérine peut donc jouer trois fois le rôle d'alcool ; elle donne trois éthers acétiques. Cet alcool a été appelé, à cause de cette propriété, *alcool triatomique*, et les premiers ont reçu le nom d'*alcools monoatomiques*.

La découverte d'un alcool triatomique, la glycérine, jouant 3 fois le rôle d'alcool monoatomique, faisait présumer l'existence d'alcools diatomiques, susceptibles de jouer 2 fois le rôle d'alcool monoatomique. M. Wurtz a, en effet, démontré, en 1856, qu'il existe des alcools diatomiques intermédiaires entre les alcools monoatomiques et la glycérine ; il les a nommés, pour rappeler ce double voisinage, des *glycols*.

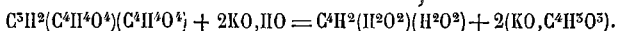
GLYCOL OU ÉTHYLGLYCOL $C^4H^6O^4 = C^2H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$

1383. Préparation. — M. Wurtz a obtenu le glycol en faisant réar

gir le bromure d'éthylène $C^4H^2Br^2 = C^4H^2(HBr)^2$ sur l'acétate d'argent ; il a obtenu ainsi le *glycol diacétique* ou *diacétate d'éthylène* :



Ce diacétate est un éther composé qu'il suffit de saponifier par la potasse pour obtenir le glycol en même temps que de l'acétate de potasse :



M. Atkinson a substitué à l'acétate d'argent l'acétate de soude en solution alcoolique faible.

MM. Hüfner et Zöller préparent le glycol en chauffant à l'ébullition, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 1 équiv. de bromure d'éthylène (188^{er}.) avec 2 équiv. de carbonate de potasse (158^{er}) et 1 litre d'eau. On maintient le liquide en ébullition jusqu'à ce que la couche de bromure d'éthylène ait disparu, en donnant du bromure de potassium et du glycol. On concentre au bain-marie, on ajoute de l'alcool absolu pour précipiter le bromure de potassium ; la liqueur filtrée est soumise à la distillation : il passe d'abord de l'alcool, puis de l'eau et enfin du glycol quand la température a dépassé 150°. On le recueille à part et on le rectifie.

1384. Propriétés physiques. — Le glycol est un liquide incolore, inodore, d'une saveur sucrée. Sa densité à 0° est 1,129. Il bout à 197°,5. Il se mêle en toute proportion avec l'eau et l'alcool ; il est très peu soluble dans l'éther. Il dissout la potasse, le sel marin et le bichlorure de mercure, mais il ne dissout pas les sulfates.

1385. Propriétés chimiques. — CHALEUR. — Les vapeurs de glycol en passant dans un tube chauffé au rouge donnent les mêmes produits que les vapeurs d'alcool.

ACTION DE L'OXYGÈNE. — Nous savons que l'alcool ordinaire C^4H^4, H^2O^2 donne l'aldéhyde $C^4H^4O^2$ au contact des corps dont l'action oxydante est faible (**1166**). Le glycol doit donner deux aldéhydes : $C^4H^2(H^2O^2)(O^2)$ (*aldéhyde glycolique*), et ensuite $C^4H^2(O^2)(O^2)$ (*glyoxal*)¹.

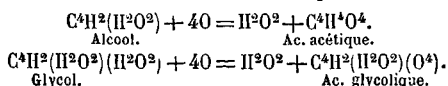
Le premier de ces corps est, d'après cela, un aldéhyde, et c'est encore un alcool monoatomique, puisqu'il contient encore H^2O^2 resté intact ; c'est donc un composé à fonction mixte², un *aldéhyde-alcool*.

Une oxydation plus énergique conduira à des produits acides, comme avec l'alcool ordinaire. Si, par exemple, on expose du glycol étendu d'eau au contact de l'air et du noir de platine, 4 équival. d'oxygène interviennent, comme dans le cas de l'alcool ordinaire, et on obtient de l'*acide*

¹ Ces deux aldéhydes n'ont pas encore été obtenus à l'aide du glycol ; le premier a été obtenu dans la réduction de l'acide oxalique par le zinc ; le second par l'action de l'acide azotique sur l'alcool ordinaire.

² Le nom de composé à fonction mixte est nouveau, mais le fait qu'il représente est très ancien. Le sulfate acide de potasse est à la fois un sulfate, c'est-à-dire un sel, et un acide monobasique, puisqu'il peut encore saturer un nouvel équivalent de base : c'est donc un composé à fonction mixte. L'acide éthylsulfurique est aussi un composé à fonction mixte, car c'est un éther et un acide monobasique.

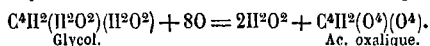
glycolique par une réaction semblable à celle qui donne l'acide acétique :



L'acide glycolique, résultant de la substitution de 4 volumes d'oxygène à 4 volumes de vapeur d'eau, est un acide monobasique, et, en même temps, il est encore alcool monoatomique : c'est donc un composé à fonction mixte, un *acide-alcool* (**1367**).

L'oxydation lente du glycol donne en même temps que l'acide glycolique $\text{C}^2\text{H}^2(\text{H}^2\text{O}^2)(\text{O}^4)$ de l'*acide glyoxylique* ou *oxyglycolique* $\text{C}^2\text{H}^2(\text{O}^2)(\text{O}^4)$, aldéhyde et acide monobasique.

On a une oxydation plus complète (intervention de 4 volumes d'oxygène remplaçant encore 4 volumes de vapeur d'eau), quand on chauffe du glycol avec de l'acide azotique étendu : on obtient l'acide oxalique, acide bibasique qui peut jouer 2 fois le rôle d'acide monobasique (**1394**).



L'hydrate de potasse, en fusion à 250°, transforme également le glycol en acide oxalique.

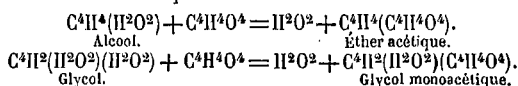
Le glycol pur, mis au contact du noir de platine dans un petit têt de terre et plongé dans un flacon plein d'oxygène, brûle avec une vive incandescence en donnant de l'acide carbonique et de l'eau.

SODIUM. — Le glycol donne avec le sodium un glycol monosodé $\text{C}^2\text{H}^2(\text{H}^2\text{C}^2)(\text{HNaO})^2$ et un glycol disodé $\text{C}^2\text{H}^2(\text{NaHO}^2)(\text{NaHO}^2)$. Ces glycols sodés, traités par l'éther iodhydrique, donnent le glycol monoéthylique $\text{C}^2\text{H}^6(\text{H}^2\text{O}^2)(\text{H}^2\text{O}^2)$ et le glycol diéthylique $\text{C}^{12}\text{H}^{10}(\text{H}^2\text{O}^2)(\text{H}^2\text{O}^2)$.

ÉTHERS DU GLYCOL

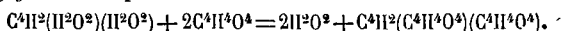
1386. Éthers composés du glycol. — Pour obtenir les éthers du glycol, on peut opérer par double décomposition entre l'iodure d'éthylène et un sel d'argent, ou chauffer le glycol avec l'acide à étherifier.

Un équivalent d'acide acétique, en réagissant sur le glycol, donne une réaction semblable à celle que l'on obtient avec l'alcool ordinaire :



Le *glycol monoacétique* présente les propriétés d'un éther composé et celles d'un alcool monoatomique, c'est un *alcool-éther*.

Quand 2 équivalents d'acide acétique réagissent sur le glycol, on obtient le *glycol diacétique* :



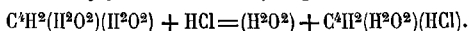
On obtient des résultats analogues avec les autres acides monobasiques.

On emploie un mélange de deux acides monobasiques quand on veut

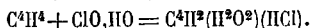
obtenir des éthers mixtes contenant pour 1^{re} de glycol 1^{re} de chaque acide.

Ces éthers composés, traités par la potasse ou la baryte, se saponifient comme les éthers composés de l'alcool ordinaire; ils donnent des sels, et le glycol se trouve régénéré.

1387. Action des hydracides. Éthers simples. — Les hydracides peuvent former avec le glycol des éthers simples. Ainsi, en chauffant, en vase clos, le glycol préalablement saturé de gaz acide chlorhydrique, on obtient le *glycol monochlorhydrique* :



On peut encore obtenir cet éther par la combinaison de l'éthylène avec l'acide hypochloreux (M. Carius) :



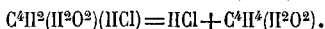
Ce composé est à la fois un éther simple et un alcool monoatomique, il est liquide et bout à 128°.

On obtient le *glycol dichlorhydrique* $C^4H^2(HCl)(HCl)$ soit par l'action du perchlorure de phosphore sur le glycol, soit par la combinaison directe du chlore et du gaz éthylène. Ce glycol dichlorhydrique liquide bouillant à 82°,5 n'est autre chose que la liqueur des Hollandais (**155**).

En faisant réagir la potasse en solution alcoolique sur le glycol dichlorhydrique, on enlève un équiv. d'acide chlorhydrique, et il se dégage un gaz qui brûle avec une flamme verte sur les bords. C'est l'éthylène chloré :

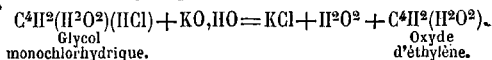


La potasse, agissant sur le glycol monochlorhydrique, enlève de même un équivalent d'acide chlorhydrique, et il se dégage un composé, l'oxyde d'éthylène, produit de déshydratation du glycol (**1388**) :



PRODUIT DE DÉSHYDRATATION.

1388. Oxyde d'éthylène $C^4H^2(H^2O^2) = C^4H^2O^2$. — Ce corps, qui est isomère de l'aldéhyde éthylique, se prépare en décomposant dans un ballon le glycol monochlorhydrique par une solution concentrée de potasse :



A chaque addition de potasse il y a effervescence et dégagement de vapeurs d'oxyde d'éthylène qui se dessèchent en passant sur du chlorure de calcium fondu et vont se condenser dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant. On achève la réaction en chauffant un peu. Si la température est supérieure à 13°,5, on peut le recueillir à l'état gazeux sur le mercure.

1389. Propriétés. — Liquide incolore doué d'une odeur éthérée : sa densité à 0° est 0,8945; il bout à 13°,5. Il est très soluble dans l'eau avec laquelle il se combine lentement pour reformer du glycol.

C'est un composé incomplet. Il absorbe l'oxygène sous l'influence du noir de platine et forme de l'acide glycolique $C^4H^2(H^2O^2) + 4O = C^4H^2(H^2O^2)(O^4)$.

Il s'unit aux acides et donne les éthers du glycol. Il précipite la magnésie du chlorure de magnésium et donne du glycol monochlorhydrique.

Avec l'ammoniaque, il forme des ammoniacques composées.

Une dissolution d'oxyde d'éthylène traitée par l'amalgame de sodium donne de l'alcool comme son isomère l'aldéhyde :



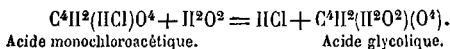
Cette réaction importante montre que l'on peut passer d'un alcool diatomique à un alcool monoatomique, comme on a pu, par les carbures, passer d'un alcool monoatomique à un alcool diatomique.

PRODUITS D'OXYDATION DU GLYCOL.

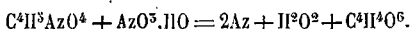
1390. Aldéhydes. — Les aldéhydes du glycol n'ont pas été étudiés.

ACIDE GLYCOLIQUE

1391. Acide glycolique $C^4H^2O^6 = C^4H^2(H^2O^2)(O^4)$. — Cet acide, qui résulte de l'oxydation du glycol par l'air en présence de la mousse de platine, s'obtient par l'ébullition prolongée de l'acide monochloracétique avec une dissolution de potasse en excès. HCl est remplacé par H^2O^2 :



Il résulte également de l'action de l'acide azotique sur le glycolle :



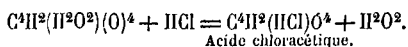
On le produit aussi par l'action hydrogénante du zinc en copeaux sur une dissolution d'acide oxalique.

L'acide glycolique donne des cristaux déliquescents, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther ; il fond à 79°.

1392. Propriétés chimiques. — Ses propriétés s'expliquent par son double caractère d'acide monobasique et d'alcool monoatomique.

Comme acide, il peut se combiner aux bases et former du glycolate de potasse $KO, C^4H^2O^5$ alcool et sel, ou réagir sur les alcools et donner l'éther ethylglycolique $C^4H^4, C^4H^4O^6$, qui est à la fois alcool et éther.

Comme alcool, il peut, en agissant sur l'acide chlorhydrique, prendre HCl en perdant H^2O^2 et donner un composé à la fois éther et acide :



1393. Acide glyoxylique $C^4H^2(O^2)(O^4)$. — Ce corps, qui est à la fois aldéhyde et acide, s'obtient dans l'action lente de l'acide azotique sur l'alcool. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal. L'hydrogène produit par l'action de l'amalgame de potassium sur l'eau le transforme en acide glycolique $C^4H^2(H^2O^2)(O^4)$.

ACIDE OXALIQUE ($C^4H^2O^8 + 2H^2O^2$)

1394. L'acide oxalique $C^4H^2(O^4)(O^4)$, pouvant être regardé comme le produit de 2 oxydations successives du glycol, dans chacune desquelles 4^{vol.} de vapeur d'eau du glycol sont remplacées par 4^{vol.} d'oxygène, joue 2 fois le rôle d'acide monobasique; il forme, avec les bases, des sels acides et des sels neutres; il donne, avec les alcools, des éthers acides et des éthers neutres; avec l'ammoniaque des amides acides et des amides neutres.

1395. État naturel. — L'acide oxalique existe dans la nature. On le rencontre dans l'oseille à l'état de bioxalate et de quadroxalate de potasse (*sel d'oseille*). Il existe à l'état d'oxalate de soude dans les plantes marines qui servent à l'extraction de la soude; à l'état d'oxalate de chaux, dans certains lichens et dans quelques calculs urinaires.

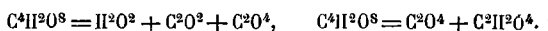
1396. Extraction, préparation. — Pour extraire l'acide oxalique de l'oseille, on pile la plante dans un mortier, et on la soumet à l'action de la presse. Le jus verdâtre obtenu est décoloré par l'argile, puis filtré et évaporé; il laisse déposer des cristaux de sel d'oseille qu'on purifie par plusieurs cristallisations. Pour retirer l'acide oxalique de ce sel, on emploie une méthode générale qui consiste à traiter le sel dissous, par l'acétate de plomb; il se forme un composé insoluble, qu'on lave et qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu ou par l'acide sulfhydrique. Le plomb reste à l'état de composé insoluble; la liqueur contient l'acide oxalique qu'elle abandonne par évaporation.

On prépare artificiellement l'acide oxalique en traitant une partie de sucre ou d'amidon par 7 à 8 fois son poids d'acide azotique et 10 fois son poids d'eau. Quand la réaction est terminée, la liqueur laisse peu à peu déposer de l'acide oxalique.

On obtient depuis quelque temps l'acide oxalique en chauffant de la sciure de bois avec un mélange de potasse, de soude et de chaux.

1397. Propriétés physiques. — L'acide oxalique est un corps solide, incolore, d'une saveur aigre et piquante. Il est soluble dans 15^{v.} 1 d'eau froide et dans 1 partie d'eau chaude; il cristallise en prismes obliques à base rectangle dont la composition est $C^4H^2O^8 + 2H^2O^2$.

1398. Propriétés chimiques. — Soumis à l'action de la chaleur, il fond à 98° dans son eau de cristallisation, et perd ensuite 4 équiv. d'eau. Sa formule est alors $C^4H^2O^8$; c'est un acide bibasique. Il ne peut exister anhydre. Si on continue à chauffer, il se volatilise entre 130° et 150° en se décomposant partiellement en eau, acide carbonique et oxyde de carbone, ou en acide carbonique et acide formique :



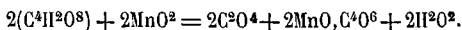
Cette dernière réaction est la seule qui se produise quand on chauffe l'acide à 100° avec de la glycérine.

La première réaction se produit seule quand on chauffe l'acide oxa-

lique avec de l'acide sulfurique concentré; on a alors volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique (1-11).

L'acide oxalique est un réducteur énergique. Il décompose l'acide azotique sous l'influence de la chaleur; il lui enlève un équivalent d'oxygène en passant à l'état d'acide carbonique.

Le bioxyde de manganèse, chauffé avec une dissolution bouillante d'acide oxalique, le transforme également en acide carbonique, en passant lui-même à l'état de protoxyde qui s'unit à l'acide non altéré :



L'acide oxalique en dissolution réduit le chlorure d'or avec dégagement d'acide carbonique et dépôt d'or métallique.

L'acide oxalique en dissolution chauffé au bain-marie avec des copeaux de zinc se transforme lentement en acide glycolique.

Fondu avec de la potasse caustique, il donne du carbonate de potasse et de l'hydrogène.

Avec l'azotate de potasse, il donne des vapeurs rutilantes.

Il décompose le sulfate de cuivre en dissolution et donne un oxalate de cuivre insoluble.

A la dose de 15 à 20 grammes, l'acide oxalique est un poison énergique. Il agit sur le cœur et les centres nerveux dont il ralentit ou même paralyse complètement l'action; on combat ses effets par des vomitifs d'abord, puis par la neutralisation au moyen d'une bouillie de chaux, de craie ou de magnésie.

On le reconnaît à ce qu'il forme dans les sels de chaux un précipité blanc, insoluble dans l'acide acétique, et à ce que, traité par l'acide sulfurique, il donne volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

1399. Usages. — L'acide oxalique est employé comme *rongeur* dans les fabriques d'indiennes. Il sert à enlever les taches d'encre sur le linge et à nettoyer le cuivre. — La dissolution d'acide oxalique dissout le bleu de Prusse et donne une belle encre bleue. — En médecine, on emploie l'acide oxalique pour faire des pastilles rafraîchissantes.

1400. Oxalates. — L'acide oxalique forme avec les bases des sels neutres $2MO, C^4O^6$ et des sels acides MO, HO, C^4O^6 .

Les oxalates alcalins sont solubles; presque tous les autres oxalates sont insolubles; soumis à l'action de la chaleur ils donnent de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, sans laisser de résidu de charbon (les autres acides organiques laissent un résidu de charbon quand on les calcine). — Si on fait l'expérience en chauffant les oxalates alcalins dans un tube fermé par un bout, il reste un carbonate; il reste un oxyde ou le métal quand on opère avec la plupart des autres oxalates.

On prépare les oxalates soit en saturant la base par l'acide (oxalates solubles), soit par double décomposition pour les oxalates insolubles.

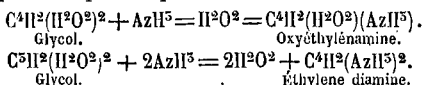
Le sel *d'oseille* retiré de l'oseille est un mélange de bioxalate

et de quadroxalate de potasse. Il sert à enlever les taches d'encre.

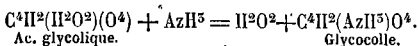
L'oxalate d'ammoniaque $2\text{AzH}^4\text{O}, \text{C}^4\text{O}^6 + 2\text{HO}$ se prépare en saturant l'acide par l'ammoniaque. Il sert à reconnaître les sels de chaux. Soumis à l'action de la chaleur, il perd 4 éq. d'eau et donne l'oxamide (1407).

AMINES CORRESPONDANT AU GLYCOL

1401. Amine-alcool. — Diamines. — Amine-acide. — Au glycol se rattachent des bases ammoniacales qui en dérivent, comme les monamines dérivent des alcools monoatomiques. On peut remplacer une fois ou deux fois H^2O^2 par AzH^5 : de là deux types de bases. Dans le premier cas, on a un composé à fonction mixte, qui est à la fois une monamine et un alcool monoatomique ; dans le second cas, on a une diamine pouvant jouer le rôle de deux équivalents de base. Leur relation avec le glycol peut s'exprimer par les formules suivantes :

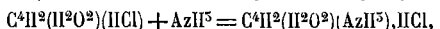


Quand on remplace H^2O^2 par AzH^5 dans l'acide glycolique (*acide-alcool*) on obtient une *amine-acide* :



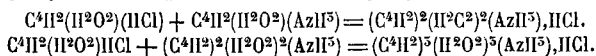
AMINE-ALCOOL.

1402. Oxyéthylénamines. — Les alcools-amines ont été découverts par M. Wurtz. Lorsqu'on fait réagir le glycol monochlorhydrique, alcool-éther, sur l'ammoniaque, on a le *chlorhydrate d'oxyéthylénamine* :

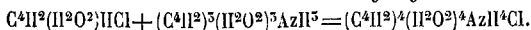


d'où l'on sépare l'oxyéthylène-amine, par l'action d'une base.

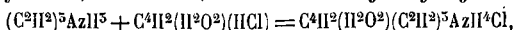
Le glycol monochlorhydrique, agissant sur l'oxyéthylène amine, donne la *dioxyéthylénamine*, qui conduit à la *trioxyéthylène-amine* :



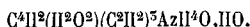
On arriverait de même au chlorure de *tétraoxyéthylénammonium* :



1403. Névriue. — Le glycol monochlorhydrique, en agissant sur la triméthylamine, donne le chlorure de *triméthyl-oxyéthylénammonium* :



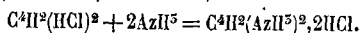
qui, traité par l'oxyde d'argent hydraté, donne l'*hydrate de triméthyl-oxyéthylénammonium* :



Ce composé, qui est à la fois alcali et alcool, est identique à la *névriue*, composé à fonction mixte dont M. Wurtz a fait ainsi la synthèse et qui existe dans la bile, la substance nerveuse et le jaune d'œuf.

DIAMINES.

1404. Diamines. — Si, au lieu de faire agir sur l'ammoniaque le glycol monochlorhydrique (alcool-éther), on fait réagir le glycol dichlorhydrique $C^4H^2(HCl)^2$, on a une diamine, comme l'a constaté M. Cloëz :



Ce sel distillé avec la potasse donne l'éthylène diamine $C^4H^2(AzH^5)^2$. Les diamines représentent deux équivalents d'ammoniaque : elles peuvent donc saturer deux équivalents d'acide monobasique.

M. Hofmann prépare les diamines par l'action du bromure d'éthylène sur l'ammoniaque ; il obtient ainsi l'éthylène diamine $C^4H^2(AzH^5)^2$. Cette base, en réagissant sur le bromure d'éthylène, donnera la diéthylène diamine $(C^4H^2)^2(AzH^5)^2$, puis la triéthylène diamine $(C^4H^2)AzH^5)^2$.

Enfin, le bromure d'éthylène, en agissant sur la triéthylène diamine, donnera le bromure de tétréthylène diammonium $(C^4H^2)^4(AzH^4)^2Br^2$, qui, avec l'oxyde d'argent hydraté, donnera l'hydrate d'oxyde de tétréthylène diammonium, $(C^4H^2)^4(AzH^4)^2O^2, H^2O^2$.

Il existe des bases phosphorées et arséniées analogues.

AMINE-ACIDE.

1405. Glycocolle $C^4H^2(AzH^5)O^4$. — De même que l'éther chlorhydrique C^4H^4, HCl donne avec l'ammoniaque l'éthylamine C^4H^4, AzH^5 en perdant HCl , de même l'acide-éther $C^4H^2(HCl)O^4$, en agissant sur l'ammoniaque, donne le glycocolle $C^4H^2(AzH^5)O^4$ et HCl .

Ce glycocolle est à fois une base analogue aux ammoniaques composées et un acide monobasique, c'est une *amine-acide*.

On comprend alors comment il peut jouer le rôle d'acide vis-à-vis des oxydes, et former des sels tels que le glycollate d'argent $C^4HAg(AzH^5)O^4$, ou se combiner aux acides chlorhydrique, azotique et oxalique, pour former des chlorhydrate, azotate et oxalate de glycocolle.

Combiné avec l'acide benzoïque il forme le benzoate de glycocolle, qui en perdant H^2O^2 donne le benzoyl glycocolle ou acide hippurique. Celui-ci, en fixant inversement H^2O^2 par l'action des acides ou des alcalins, redonne l'acide benzoïque et le glycocolle.

Le glycocolle a d'abord été préparé en faisant bouillir de la gélatine avec de l'acide sulfurique étendu, que l'on sature ensuite par du carbonate de baryte, de là son nom de glycocolle ou *sucre de gélatine*.

M. Cahours l'a préparé le premier par l'action de l'acide chloracétique $C^4H^2(HCl)O^4$ sur l'ammoniaque.

C'est un corps solide, cristallisé en prismes obliques à base rhombe, fusible à 170° . Un courant d'acide azoteux le transforme en acide glycolique.

Soumis à l'influence de corps oxydants, il donne de l'acide oxamique, même temps que de l'acide carbonique et de l'acide oxalique.

L'acide hippurique $C^4H^2(C^4H^4O^2)(AzH^5)O^4$ est du benzoylglycocolle.

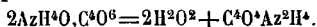
La *sarkosine* $C^4H^2(C^2H^2)(AzH^3) O^4$ est du méthylglycocolle que l'on obtient en chauffant l'acide chloracétique avec de la méthylamine.

Le glycolate d'ammoniaque, sous l'influence de la chaleur, donne la *glycolamine* isomère du glycocolle.

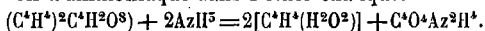
DIAMIDE. — DINITRILE. — AMIDE ACIDE. — IMIDE.

1406. Diamides. — A l'acide oxalique, acide bibasique dérivé du glycol, correspondent une *diamide* qui dérive de l'oxalate neutre d'ammoniaque, par perte de $2H^2O^2$, et une *amide-acide* qui dérive de l'oxalate acide d'ammoniaque par perte de H^2O^2 .

1407. Oxamide $C^4O^2Az^2, H^4$. — L'oxamide est la première amide qui ait été connue; c'est une diamide; elle a été découverte en 1850 par M. Dumas; il la préparait en chauffant l'oxalate neutre d'ammoniaque :



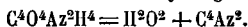
Une partie de l'oxalate se décompose en donnant de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'eau, de l'ammoniaque, du carbonate d'ammoniaque et du cyanogène. On la prépare plus facilement en versant une dissolution d'ammoniaque dans l'éther oxalique.



PROPRIÉTÉS. — L'oxamide est une poudre blanche cristalline, légèrement soluble dans l'eau. Au contact prolongé de ce liquide, elle en prend 4 équiv. et reproduit de l'oxalate d'ammoniaque en dégageant 2,400 calor.

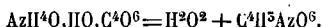
Avec la potasse à l'ébullition, elle reprend plus rapidement de l'eau et forme de l'oxalate de potasse avec dégagement de gaz ammoniac.

1408. Dinitriles. — L'oxamide chauffée avec de l'acide phosphorique anhydre perd $2H^2O^2$ et donne du cyanogène qui est un *dinitrile* :



Le cyanogène se combine inversement avec l'eau et donne l'oxamide (Attfeld), puis l'oxalate d'ammoniaque (446).

1409. Amide acide. — **Acide oxamique** $C^4H^5AzO^6$. — M. Balard, en soumettant l'oxalate acide d'ammoniaque à l'action de la chaleur (bain d'huile à 220°), lui a fait perdre H^2O^2 , et a obtenu une *amide acide*, l'*acide oxamique*, composé à la fois amide et acide monobasique :



Une partie de l'oxalate se décompose, et il se dégage de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'eau.

C'est une poudre jaune. Cet acide en agissant sur l'alcool donne l'éther oxamique, ou *oxaméthane*, que M. Dumas avait obtenu en faisant agir l'ammoniaque en solution alcoolique sur un excès d'éther oxalique.

L'acide oxamique maintenu longtemps à la température d'ébullition avec un excès d'eau redonne le sel ammoniac correspondant.

1410. Imide ou nitrile acide. — En enlevant encore deux équiv. d'eau au sel d'acide, on obtient un *imide* ou nitrile-acide.

1411. Homologues du glycol. — On connaît six glycols qui appartiennent à la série $C^{2n}H^{2n-2}(H^2O^2)^2$:

	DENSITÉ à 0°.	POINT D'ÉBULLITION.
Le glycol.	$C^4H^2(H^2O^2)^2$ 1,125	197°,5
Le propylglycol.	$C^6H^4(H^2O^2)^2$ 1,031	188°
Le butylglycol.	$C^8H^6(H^2O^2)^2$ 1,048	185°
L'amyglycol.	$C^{10}H^8(H^2O^2)^2$ 0,987	177°
L'xylglycol.	$C^{12}H^{10}(H^2O^2)^2$ 0,967	207°
L'octylglycol.	$C^{16}H^{14}(H^2O^2)^2$ 0,952	257°

M. Wurtz prépare ces glycols en traitant le bromure correspondant par l'acétate d'argent. Plusieurs de ces composés sont seulement des isoglycols. M. Reboul a obtenu le propylglycol normal bouillant à 216°.

A chacun de ces glycols correspondent les éthers alcools et des éthers, comme au glycol ordinaire.

ACIDES CORRESPONDANT AUX GLYCOLS

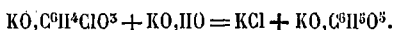
1412. Composition. — Nous avons vu que le glycol donne par oxydation deux acides : l'acide glycolique $C^4H^4O^6$, acide-alcool, qui représente un acide monobasique et un alcool monoatomique; puis l'acide oxalique $C^4H^2O^8$, qui est bibasique aux glycols homologues correspondent des acides homologues de l'acide glycolique et de l'acide oxalique.

ACIDES ALCOOLS.		ACIDES BIBASIQUES.	
Acide glycolique	$C^4H^4O^6$	Acide oxalique	$C^4H^2O^8$
— lactique	$C^6H^6O^8$	— malonique	$C^6H^4O^8$
— acétonique	$C^8H^8O^8$	— succinique	$C^8H^6O^8$
— leucique	$C^{12}H^{12}O^8$	— pyrotartrique	$C^{10}H^8O^8$
		Acide adipique	$C^{12}H^{10}O^8$
		— pimélique	$C^{14}H^{12}O^8$
		— subérique	$C^{16}H^{14}O^8$
		— sébacique	$C^{20}H^{18}O^8$

L'acide lactique est le plus important dans le premier groupe; dans le second nous étudierons l'acide succinique.

ACIDE LACTIQUE

1413. Acide lactique $C^6H^4(H^2O^2)(O^4) = C^6H^6O^8$. — L'acide lactique, qui résulte de l'oxydation du propylglycol, se forme aussi par l'action de la potasse sur l'acide chloropropionique :



Scheele a constaté qu'il existe à l'état libre dans le petit-lait, dans le jus aigre des betteraves et de la choucroute; il s'y produit aux dépens du sucre, sous l'influence du ferment lactique (M. Pasteur).

On le prépare en abandonnant à l'air du lait dans lequel on a ajouté du sucre; on y met de la craie pour saturer l'acide, et du fromage dont la matière azotée sert d'aliment au ferment lactique; on obtient ainsi du lactate de chaux. Ce sel, lavé et décomposé par l'acide sulfurique étendu, donne l'acide lactique.

Liebig et Berzelius ont constaté qu'il existe un isomère de l'acide lactique, l'acide *paralactique* ou *sarcrolactique*, dans les liquides qui baignent les fibres musculaires ainsi que dans le sang et dans l'urine.

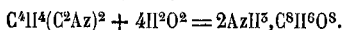
1414. Propriétés. — L'acide lactique est un liquide incolore, de consistance sirupeuse; il ne se solidifie pas à -20° ; il a une saveur acide. Il se dissout dans l'eau et l'alcool. Sous l'influence de la chaleur, il perd de l'eau et se change d'abord en acide lactique anhydre $C^{12}H^{10}O^{10}$, puis en lactide $C^{12}H^8O^8$. Il présente, dans ses réactions chimiques, le double caractère d'alcool et d'acide, comme l'acide glycolique.

ACIDE SUCCINIQUE ($C^8H^6O^8$) = $C^8H^6(O^4)(O^4)$

1415. Production. — Cet acide, que l'on peut obtenir par la distillation du succin, existe dans la térébenthine, dans la laitue vireuse et dans l'absinthe. C'est un des produits de l'oxydation des corps gras, de la fermentation alcoolique, etc. Il se produit dans la réduction des acides tartrique (**1393**) et malique (**1400**) par l'acide iodhydrique.

Pour l'obtenir synthétiquement, on chauffe au bain-marie, pendant 16 heures, une solution alcoolique étendue de 1 équiv. de bromure d'éthylène ($C^2H^4Br^2$) et de 2 équiv. de cyanure de potassium (KC^2Az); on sépare par décantation le liquide alcoolique du précipité de bromure de potassium; on chasse l'alcool par ébullition, et on filtre; on obtient ainsi le dicyanure d'éthylène $C^2H^4(C^2Az)^2$ (M. Maxwell Simpson.)

On le décompose ensuite par la potasse (M. Maxwell Simpson) ou par l'acide azotique (M. Jungfleisch); il y a fixation d'eau :

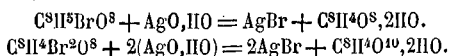


L'acide succinique cristallise en prismes obliques à base rhombe, il fond à 180° et devient anhydre à 235° ; il se dissout dans 5^v d'eau froide et dans 2^v,2 d'eau bouillante.

Les réactifs oxydants, tels que l'acide azotique bouillant, sont sans action sur l'acide succinique.

Chauffé en vase clos avec du brome, il donne des acides *monobromosuccinique* $C^8H^5BrO^8$ et *dibromosuccinique* $C^8H^4Br^2O^8$ (Kekulé).

Ces corps traités par l'eau et l'oxyde d'argent donnent, le premier l'acide *malique*, le second l'acide *tartrique*. (MM. Perkin et Duppa, M. Jungfleisch) :

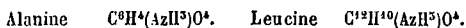


COMPOSÉS AZOTÉS CORRESPONDANT AUX HOMOLOGUES DU GLYCOL.

1416. Composés basiques. — Aux divers glycols correspondent des *amines-alcools* qui en dérivent par substitution de AzH^5 à H^2O^2 , puis des *diamines* qui en dérivent par substitution de $2AzH^5$ à $2H^2O^2$, et enfin des *amines-acides* qui dérivent des acides homologues de l'acide glyco-

lique par substitution de AzH^5 à H^2O^2 . Parmi ces derniers, l'*alanine* et la *leucine* sont très-importants.

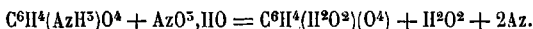
1417. Homologues du glycocole. — Au glycocole se rattachent une série d'homologues qui présentent les mêmes réactions caractéristiques, c'est-à-dire jouent le rôle de base et le rôle d'acide. On peut les obtenir par le même procédé : action de la solution alcoolique d'ammoniaque sur les dérivés chlorés des homologues de l'acide acétique :



1418. Alanine $C^6H^4(AzH^5)O^4$. — Corps solide, cristallisé en fines aiguilles solubles dans l'eau, jouant, comme le glycocole, le rôle d'acide vis-à-vis des bases, et celui de base vis-à-vis des acides :



L'acide azoteux la transforme en acide lactique :



1419. Leucine $C^{12}H^{10}(AzH^5)O^4$. — Ce corps, qui se produit comme les précédents, existe tout formé dans le tissu du foie, de la rate, du pancréas, des poumons, etc. ; il prend encore naissance par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la corne ou les tissus gélatineux. On l'obtient ordinairement en faisant bouillir pendant vingt heures 2^r. de rognures de corne avec 5^r d'acide sulfurique et 15^r d'eau.

Elle cristallise en lamelles blanches solubles dans 27^r d'eau froide. Elle fond à 170°.

L'acide azoteux la transforme en *acide leucique* $C^{12}H^{12}O^6$, homologue des acides glycolique et lactique (**1366**).

DIAMIDES. — DINITRILES. — AMIDES ACIDES. — IMIDES

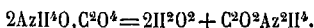
1420. Succinamide ($C^8H^4O^4Az^2H^4 = 2AzH^5, C^8H^6O^8 - 2H^2O^2$). — Ce corps s'obtient en traitant le succinate d'éthyle par une dissolution d'ammoniaque. Il se dissout dans 220^r d'eau froide et dans 9^r d'eau bouillante.

1421. Nitrile succinique ($C^8H^4Az = 2AzH^5, C^8H^6O^8 - 4H^2O^2$) n'est autre que le glycol dicyanhydrique obtenu synthétiquement (**1382**).

1422. Acide succinamique $C^8H^7AzO^6$. Il diffère du succinate acide d'ammoniaque par la perte de H^2O^2 .

1423. Succinimide $C^8H^4AzO^5,HO$. — Ce corps correspond au succinate acide d'ammoniaque auquel on a enlevé 4 équivalents d'eau. Il joue le rôle d'acide. C'est un nitrile acide.

1424. Carbamide. — **Urée** $C^2O^2Az^2H^4$. — L'urée extraite de l'urine peut être considérée comme la diamide du carbonate d'ammoniaque :



Cette diamide prend naissance dans l'action de l'ammoniaque sur le carbonate d'éthyle; nous l'étudierons en détail à propos de l'urine.

1425. Carbimide. — **Acide cyanique** C^2AzO,HO . — L'acide cyanique que nous avons étudié (**450**) peut être considéré comme un imide ou nitrile acide. Il diffère par $\frac{1}{2}$ equiv. d'eau du bicarbonate d'ammoniaque.

· CHAPITRE VI

ALCOOL TRIATOMIQUE : GLYCÉRINE. — CHLORHYDRINES. — ACÉTINES.

NITROGLYCÉRINE. — DYNAMITE. — STÉARINE. — MARGARINE. — OLÉINE.

LÉCITHINES. — CORPS GRAS NEUTRES. — DOUGIES STÉARIQUES. — SAVONS. — HOMOLOGUES DE LA GLYCÉRINE. — ACIDE MALIQUE. — ALCOOL TÉTRATOMIQUE : ÉRYTHRITE.

ACIDES ALCOOLS. — ACIDE ÉRYTHRIQUE, — ACIDE TARTRIQUE.

ACIDE CITRIQUE.

ALCOOL TRIATOMIQUE. — GLYCÉRINE ($C^6H^{18}O^6$)= $C^6H^2(H^2O^2)^3$

1426. Historique. — La glycérine, découverte en 1779 par Scheele, a été étudiée par M. Chevreul, par Pelouze et enfin par M. Berthelot, qui a montré qu'on doit la considérer comme un alcool triatomique $C^6H^2(H^2O^2)^3$. Elle existe en grande quantité dans le commerce où on l'obtient comme produit accessoire de la fabrication des bougies (1413). Elle est pure et n'a besoin que d'être concentrée quand elle a été obtenue par la saponification des corps gras au moyen de la vapeur d'eau surchauffée.

Scheele l'obtenait en chauffant de l'axonge avec de l'oxyde de plomb et de l'eau ; il agitait sans cesse le mélange jusqu'à ce que la graisse soit complètement saponifiée. On obtient ainsi un savon à base de plomb insoluble (emplâtre simple), et l'eau surnageante contient la glycérine avec un peu d'oxyde de plomb, que l'on précipite par un courant de gaz acide sulfhydrique. On filtre ensuite et on évapore.

1427. Usage de la glycérine. — La glycérine est employée pure au pansement des plaies, excoriations, dartres ; elle agit comme calmant et siccatif. Mêlée à divers médicaments, elle remplace les cérats, les pommades et les huiles. On en emploie de grandes quantités pour adoucir les vins de qualité médiocre : on y ajoute de 1 à 3 0/0 de glycérine ; cela s'appelle *schééliser* les vins.

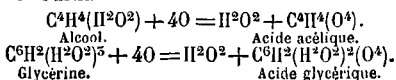
Elle est utilisée pour maintenir humide l'argile à modeler, les cuirs non tannés, les ciments, les mortiers, l'encollage des tisserands, etc.

1428. Propriétés physiques. — La glycérine est un liquide incolore de consistance sirupeuse et de saveur sucrée. Sa densité à 15° est 1,264. Elle se solidifie au-dessous de 0°, et ne fond que vers 17°. Elle se dissout dans l'eau par l'agitation. Elle se mêle en toute proportion à l'alcool ; elle est peu soluble dans l'éther. Elle distille vers 280°. Cette distillation, qui dans l'air est toujours accompagnée d'une décomposition partielle, se fait mieux dans le vide.

1429. Propriétés chimiques. — Soumise à l'action d'une température croissante, la glycérine se décompose en divers produits parmi lesquels figure l'acroléine $C^6H^4O^2$ (*aldéhyde allylique*), liquide d'une odeur irritante et d'une saveur brûlante qui prend à la gorge.

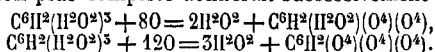
ACTION DE L'OXYGÈNE. — Sous l'action des corps oxydants, la glycérine devra fournir trois aldéhydes $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(O^2)$, $C^6H^2(H^2O^2)(O^2)(O^2)$, $C^6H^2(O^2)(O^2)(O^2)$, qui n'ont pas encore été obtenus.

Par oxydation à l'aide de l'acide azotique étendu et à la température ordinaire, on a l'acide *glycérique*; c'est une réaction semblable à celle que donne l'alcool ordinaire :



Le même acide se forme par l'action de l'air et de la mousse de platine. L'acide glycérique est un acide monobasique et un alcool diatomique; il contient encore deux fois H^2O^2 susceptibles d'être remplacés par des acides monobasiques.

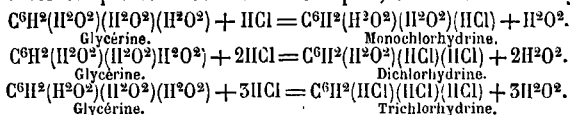
Une oxydation plus complète donnerait successivement :



Aucun de ces deux acides n'a été encore obtenu à l'aide de la glycérine; l'acide $C^6H^2(H^2O^2)(O^4)(O^4)$ est isomère de l'acide *tartronique*.

ÉTHERS DE LA GLYCÉRINE.

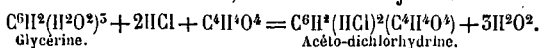
1430. Éthers simples. — Chlorhydrines. — Les hydracides en réagissant sur la glycérine peuvent donner trois éthers : la monochlorhydrine, qui est éther simple et alcool diatomique; la dichlorhydrine, qui est éther simple et alcool monoatomique; enfin la trichlorhydrine :



On obtient la monochlorhydrine en saturant la glycérine de gaz acide chlorhydrique, et chauffant ensuite le liquide pendant 2 ou 3 jours à 100°. La dichlorhydrine se sépare en chauffant pendant 3 heures à 100° un mélange de glycérine avec 12 ou 15 fois son poids d'acide chlorhydrique fumant. La trichlorhydrine se prépare en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur la dichlorhydrine.

1431. Glycéramine $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(AzH^2)$. — La monochlorhydriné donne avec l'ammoniaque la *glycéramine*, monamine et alcool diatomique.

1432. Éthers mixtes. — En faisant agir sur la glycérine deux équiv. d'acide chlorhydrique et un équiv. d'un autre acide, comme l'acide acétique, on obtient un éther mixte, l'acéto-dichlorhydrine :



1433. Épichlorhydrine $C^6H^2(H^2O^2)(HCl)$. — La dichlorhydrine traitée par la potasse perd un équiv. d'acide chlorhydrique et donne l'*épichlorhydrine* (M. Reboul).

1434. Glycide $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$. — L'épichlorhydrine a été considérée comme l'éther chlorhydrique d'un alcool, le *glycide*; elle a été transformée par l'acétate de soude en *glycide acétique* qui, saponifié par la soude en présence de l'éther, a donné le *glycide* (M. Gegerfelt). L'épichlorhydrine, saponifiée par la baryte anhydre, donne également le *glycide* (M. Hanriot).

Le *glycide* a pour densité, à 0°, 1,165; il bout vers 160°. Il se combine avec l'eau en redonnant la glycérine. Il se combine avec les acides monobasiques pour donner les éthers monacides de la glycérine.

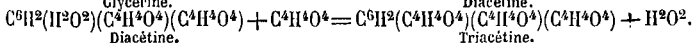
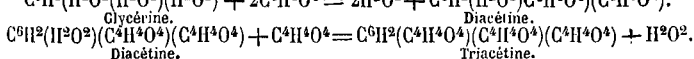
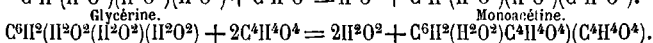
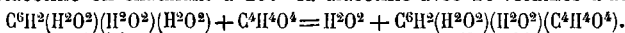
1435. Action des acides oxygénés. — Éthers composés de la glycérine. — Les éthers composés s'obtiennent comme les éthers simples en chauffant l'acide et la glycérine en tubes scellés. La glycérine peut donner, avec les acides monobasiques, trois éthers composés. Exemple : l'acide acétique (**1436**).

1412. Acétines. — L'acide acétique forme, avec la glycérine, trois éthers : la *monoacétine*, dont la densité est 1,2; la *diacétine*, dont la densité est 1,184 et qui bout à 280°, et la *triacétine*, dont la densité est 1,174 et qui bout à 268°.

La monoacétine est à la fois un éther et un alcool diatomique.

La diacétine est à la fois un éther et un alcool monoatomique.

On obtient la monoacétine en chauffant la glycérine avec de l'acide acétique pendant 114 heures à 100°. En chauffant 3 heures à 200° un mélange analogue, mais contenant un excès d'acide, on a la diacétine. On prépare la triacétine en chauffant à 250° la diacétine avec 20 volumes d'acide :



La triacétine existe dans l'huile de fusain (*evonymus europæus*).

On a des réactions analogues avec les acides butyrique, valérique, margarine, stéarique, etc. La tristéarine, la trimargarine et la trioléine, forment la base des corps gras neutres; la tributyrine existe dans le beurre.

1437. Nitroglycérine ou Trinitrine $C^6H^2(HO, AzO^3)^3$. — Découverte par M. Sobrero de Turin, en 1847, elle s'obtient en versant de la glycérine, en mince filet, dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique concentrés et bien froids; au bout de quelques minutes d'agitation on verse le tout dans 20 fois son poids d'eau froide. La nitroglycérine se sépare et se réunit au fond du vase. On décante l'eau et on lave la nitroglycérine jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides. 1 kilog. de glycérine, versé dans un mélange de 2 kilog. d'acide azotique à 48° et de 5 kilog. d'acide sulfurique à 66°, en réagissant à une température qui ne dépasse pas 20°, donne un rendement de 140 pour 100.

C'est un liquide huileux, jaunâtre, $d=1,599$ à 10°, insoluble dans l'eau; il détone très-violemment, par le choc ou sous l'influence de la chaleur, et quelquefois spontanément; ce qui en fait un corps très-

dangereux à manier¹. Saponifiée par la potasse, la nitroglycérine rend de la glycérine avec formation d'azotate de potasse.

1438. Dynamite. — La dynamite est un mélange de nitroglycérine et d'une matière inerte : le sable, la brique pilée, etc. 75 parties de nitroglycérine et 25 parties de brique pilée ou de terre siliceuse (*kieselguhr*) donnent une dynamite qui ne s'enflamme pas et qui ne détone pas en tombant. Elle détone par un choc violent et surtout par l'explosion d'une capsule fulminante. Elle a été inventée, en 1867, par M. A. Nobel, ingénieur suédois. On l'emploie depuis plusieurs années en Autriche, en Prusse, en Suède, en Norvège, en Belgique, en Angleterre, dans l'Amérique et jusqu'en Australie.

Sa grande vivacité d'action et sa propriété de détoner sous l'eau la rendent particulièrement précieuse dans l'exploitation des roches très-dures ou fissurées, et dans les travaux en terrains aquifères, où la poudre de mine ordinaire ne donne que des résultats insuffisants ou nuls. Cette poudre, qui coûte deux fois plus cher que la poudre de mine, perd ses avantages sur cette dernière, quand la roche n'est pas dure, crevassée ou aquifère.

Le transport de la dynamite ne présente guère plus de dangers que celui de la poudre ordinaire. La fabrication de la nitroglycérine, qui lui sert de base, est seule d'une exécution délicate, et exige des ouvriers prudents et exercés.

1439. Stéarine $C^{6}H^{2}(C^{56}H^{56}O^{4})^{5}$. — La stéarine naturelle est une *tristéarine* ; elle existe dans la plupart des corps gras ; elle est abondante dans le suif de mouton. Pour l'isoler, on filtre du suif de mouton fondu, puis on comprime à la température de 25° environ ; on additionne le résidu de son volume d'éther à chaud, puis on laisse refroidir ; on comprime les cristaux ; on recommence et on fait ainsi cristalliser plusieurs fois. La stéarine fond à 64°,2. Elle est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther à froid ; elle est soluble dans l'éther bouillant. Les alcalis la dédoublent en glycérine et acide stéarique.

On obtient la monostéarine en chauffant parties égales d'acide stéarique et de glycérine en tube scellé pendant 56 heures à 200°.

On obtient la tristéarine en chauffant la monostéarine avec 20 fois son poids d'acide stéarique en tube scellé pendant 3 heures à 270°.

1440. Margarine $C^{6}H^{2}(C^{54}H^{54}O^{4})^{5}$ — La margarine naturelle est une trimargarine ; elle existe dans la graisse humaine, l'huile d'olive. On comprime l'huile d'olive refroidie on épuise le résidu par l'alcool bouillant et on fait cristalliser plusieurs fois dans l'éther la partie insoluble dans l'alcool.

La margarine fond à 61°. Elle présente le phénomène de la surfusion et se solidifie à 46°. La synthèse se réalise comme pour la stéarine.

1441. Palmitine $C^{6}H^{2}(C^{52}H^{52}O^{4})^{5}$. — Elle s'extrait de l'huile de palme soumise à froid à une forte compression.

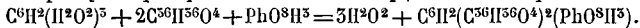
1442. Oléine $C^{6}H^{2}(C^{56}H^{54}O^{4})^{5}$. L'oléine naturelle est une trioléine ; elle existe dans presque tous les corps gras. Pour la préparer, on fige

¹ Ses propriétés explosives si énergiques sont dues à ce qu'il contient une grande quantité de chaleur ; il s'est dégagé très-peu de chaleur au moment de sa production (M. Berthelot, MM. L. Troost et P. Hautefeuille).

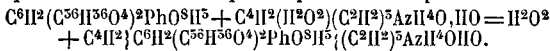
l'huile d'olive à 0°, et on sépare l'oléine restée liquide. L'oléine impure ainsi obtenue est soumise à un nouveau refroidissement qui détermine la solidification d'une nouvelle quantité de margarine. L'oléine restée liquide peut être obtenue pure après plusieurs refroidissements et décantations.

Elle est peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther. Les vapeurs nitreuses changent l'oléine en *élaïdine* solide à 32°.

1443. Lécithines. — La glycérine forme avec 2 équivalents d'acide stéarique et un équivalent d'acide phosphorique tribasique un *éther distéarinosphosphorique* qui est en même temps acide *bibasique* :



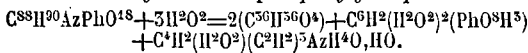
Ce composé se substituant à H²O² dans la *névrine* (alcool-amine) donne un éther qui est acide *monobasique* et qui est *alcali* par sa névrine :



On a des *lécithines* analogues dérivées des acides margarique ou oléique.

Ces *lécithines* existent dans le *cerveau*, les *nerfs*, le *jaune d'œuf*, dans la *laitance* des carpes, dans le *sang*, dans le *lait*. La *lécithine* a été découverte par M. Gobley en 1846.

On obtient les *lécithines* en traitant le jaune d'œuf par l'éther, évaporant ensuite et épuisant le résidu par l'alcool (M. Strecker). Ce sont des sphéroides à structure régulière et qui au microscope polarisant montrent le phénomène optique de la croix. Sous l'influence des alcalis, elles se décomposent en *acides gras*, acide *phosphoglycérique* et *névrine* :



CORPS GRAS NEUTRES

1444. Caractères généraux. — On nomme *corps gras* des matières neutres, onctueuses au toucher, et laissant sur le papier une tache translucide qui ne disparaît pas sous l'influence de la chaleur.

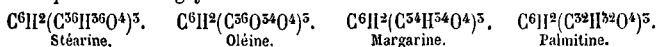
MATIÈRES GRASSES ANIMALES.		MATIÈRES GRASSES VÉGÉTALES.	
STÉARINE ET MARGARINE.		MARGARINE. OLÉINE.	
Suif de mouton	80	20	Huile de colza 46
Suif de bœuf	76	24	— d'olive 28
Graisse de porc	38	62	— d'amande douce 24
			76

1445. Constitution chimique des corps gras. — Les corps gras naturels sont généralement des mélanges de plusieurs principes immédiats, ainsi que l'a reconnu M. Chevreul en 1814 ; c'est ce qu'on peut constater facilement de la manière suivante : quand on refroidit de l'huile d'olive à 0°, on la voit se solidifier ; si alors on comprime la matière pâteuse, entre des feuilles de papier buvard, on constate qu'elle se sépare en deux parties, l'une solide, composée de petites lamelles blanches et nacrées (*margarine*), l'autre liquide (*oléine*).

Les graisses comprimées de la même façon donnent de l'oléine liquide

et une matière solide qui, traitée par l'éther, se dédouble en *margarine* soluble dans l'éther et fusible à 47°, et en *stéarine* peu soluble dans l'éther et ne fondant qu'à une température d'environ 64°,7.

Ces principes immédiats sont des éthers de la glycérine, ainsi que l'a pressenti M. Chevreul en 1823, dans ses remarquables travaux sur les corps gras. Nous avons vu que M. Berthelot a démontré depuis, par la synthèse, que les corps gras résultent de l'action de 5 équivalents d'acide sur 1 équivalent de glycérine :



Les corps gras contiennent tantôt deux de ces principes immédiats, comme l'huile d'olive (28 de margarine et 72 d'oléine), tantôt trois principes, comme le suif de mouton, qui contient 20 d'oléine et 80 d'un mélange de stéarine et de margarine avec un peu de palmitine.

1446. Propriétés. — Les corps gras sont moins denses que l'eau. Ils sont solubles dans l'alcool, l'éther et les essences.

Densité du suif.	0,900	Densité de l'huile d'œilletes.	0,925
— de l'huile de colza.	0,915	— — de lin.	0,955
— — d'olive.	0,917	— de la graisse de porc.	0,958

Ils s'altèrent peu à peu au contact de l'air ; on dit qu'ils rancissent. — Ils ne sont pas volatils ; ils se décomposent à une température supérieure à 300° en donnant des acides, de l'acroléine, des carbures de la formule $\text{C}^{2n}\text{H}^{2n}$, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

Les *corps gras*, solides aux températures ordinaires, sont plus ou moins mous ; on les appelle, suivant leur consistance, *beurre*, *graisse*, *suif*. Les corps gras liquides à la température ordinaire s'appellent des *huiles*.

1447. Huiles. — Les huiles *siccatives*, comme celles de lin, de noix, d'œillette, s'épaississent en absorbant l'oxygène de l'air et dégagent de l'acide carbonique ; on les rend plus siccatives encore en les faisant bouillir avec de la litharge ou des sels de manganèse ; elles sont utilisées pour la confection des vernis et des couleurs.

Les huiles *non siccatives*, comme l'huile d'olive, ne perdent pas leur limpidité en s'oxydant. L'acide hypoazotique les change en une masse solide, par la transformation de l'oléine en une substance isomère solide, l'*élaïdine*. L'acide hypoazotique ne solidifie pas les huiles siccatives.

HUILES SICCATIVES.		HUILES NON SICCATIVES.	
HUILES.	GRAINES.	HUILES.	FRUITS OU GRAINE.
Huile de lin.	Linum usitatis-simum,	Huile d'olive	Fruit de l'olea europæa.
— de noix	Julans regia.	— d'amande douce.	Graine d'amygda-lus vulgaris.
— de chènevis.	Cannabis sativa.	— de colza.	Graine de brassica campestris.
— d'œillette	Papaver somniferum.	— de navette	Graine de brassica napus.
— de ricin.	Ricinus communis.	— de faine.	Graine de fagus

L'huile d'olive bien pure (huile vierge) est comestible. — L'huile d'olive ordinaire et celle de colza servent pour l'éclairage.

1448. Extraction. — Les huiles s'extraitent généralement des végétaux (huile d'olive, huile de colza) ; quelques-unes s'extraitent des animaux (huiles de poisson).

On extrait les huiles fluides employées comme aliment ou médicament (huile d'olive, d'amande, d'œillette, etc.), en soumettant à l'action d'une presse, à froid, les graines oléagineuses préalablement broyées. Lorsque les huiles sont concrètes (huiles de cacao, de laurier, de palme), on comprime les graines écrasées entre des plaques métalliques chaudes, ou on les fait bouillir avec de l'eau; l'huile sort des cellules et se rassemble à la surface du liquide, où elle se fige en se refroidissant.

Pour les huiles qui servent à l'éclairage (huiles de lin, de colza, de navette, etc.), après avoir écrasé les graines, on les comprime une première fois à froid pour en retirer une huile pure, puis on les écrase de nouveau, et on les torréfie à 55° ou 60° sur des plaques de tôle pour coaguler l'albumine et les mucilages qui s'opposent à l'écoulement de l'huile; on les comprime ensuite entre des plaques chaudes.

1449. Purification. — L'huile ainsi extraite retient quelques mucilages qui la font rancir et brûler mal; on l'épure par le procédé Thénard, c'est-à-dire en battant l'huile avec 2 ou 3 pour 100 d'acide sulfurique qui charbonne et précipite le mucilage. Au bout de 24 heures, on agite l'huile avec 25 pour 100 d'eau qui dissout l'acide, et on laisse reposer pendant 3 jours; puis on décante la couche supérieure d'huile épurée.

1423. Suif. — Le suif est formé par les graisses des herbivores (moutons, bœufs); cette graisse est contenue dans de petites cellules de matière azotée, susceptibles de fermenter. Pour les séparer, on chauffe le suif; la graisse se dilate, les cellules se contractent, il y a rupture, et en filtrant sur des toiles on fait écouler le suif; les débris des cellules restent. Le suif constitue la matière première de la fabrication des *chandelles*: on le fond au bain-marie, puis on le coule dans des moules légèrement coniques dans l'axe desquels on a tendu une mèche de coton:

L'*axonge*, employé en pharmacie, est de la graisse de porc fondue ¹.

BOUGIES STÉARIQUES.

1451. Fabrication des bougies. — L'industrie des bougies stéari-

¹ Les matières grasses que l'on trouve dans les végétaux se trouvent surtout dans les cellules de la graine; elles paraissent destinées à fournir de la chaleur, par leur combustion, au moment de la germination.

Dans les animaux, les corps gras sont surtout dans les cellules du tissu adipeux, sous la peau et à la surface des reins, du cœur, des intestins; ce sont des réservoirs qui, par leur combustion, entretiennent la chaleur animale, quand les aliments ordinaires font défaut. Tous les aliments complets contiennent des corps gras qui facilitent la digestion et l'assimilation des matières albuminoïdes. De là l'usage d'assaisonner les substances pauvres en matières grasses, avec du lard, du beurre ou de l'huile, suivant les climats.

ques a son origine dans les recherches de M. Chevreul et de Gay-Lussac sur les corps gras. Elle constitue un progrès important sur l'éclairage par la chandelle de suif qui, indépendamment de son odeur désagréable et de sa fumée, avait l'inconvénient de ne donner qu'une lumière rougeâtre. L'acide stéarique qui doit former la bougie est extrait du suif de bœuf. Le suif de mouton, plus dur et d'un prix plus élevé, est réservé pour les chandelles.

1452. Saponification. — Les principes immédiats des corps gras neutres, étant des éthers composés, se dédoublent à une température élevée, sous l'influence de l'eau, en deux substances : l'une, acide (*acide gras*), et l'autre, neutre (*glycérine*), qui n'y existaient pas toutes formées, mais qui n'avaient besoin, pour se régénérer, que de fixer les éléments de l'eau. — La séparation se fait à une température moins élevée, quand on fait intervenir une base énergique capable de s'unir à l'acide, ou un acide fort comme l'acide sulfurique qui forme, avec la glycérine, l'acide sulfoglycérique. De là trois procédés différents pour produire cette *saponification*, ce dédoublement, du corps gras en acide gras et en glycérine.

1453. 1° Saponification par la chaux. — Le suif est d'abord fondu dans une grande cuve en bois (*fig. 400*) contenant de l'eau chauffée par la vapeur. Quand la fusion est complète, on y ajoute de la chaux délayée dans l'eau (15 kilog. de chaux pour 100 kilog. de suif) et on agite toute la masse. La chaux dédouble les corps gras en glycérine qui se dissout dans l'eau et en

acides gras qui forment des stéarate, margarate et oléate de chaux insolubles. On soutire le liquide qui contient la *glycérine* et on recueille le *savon calcaire*.

Ce savon pulvérisé est mis en suspension dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique marquant 25° Baumé, et contenue dans une cuve semblable à la précédente. Sous l'influence d'une douce chaleur, l'acide sulfurique s'empare de la chaux pour former du sulfate de chaux insoluble ; les acides gras, devenus libres, forment une couche huileuse à la surface du liquide. Cette couche, décantée, est lavée à l'eau acidulée, puis à l'eau pure. On la coule en pains.

M. de Milly a perfectionné ce procédé, en opérant la saponification en vases clos dans des autoclaves à la température de 172°, maintenue pendant quatre heures. Il suffit alors de 2,5 de chaux pour 100 de suif ; la quantité d'acide sulfurique à employer est par cela même considérablement réduite.

SÉPARATION DES ACIDES SOLIDES. — On a obtenu, dans cette opération, un mélange des trois acides gras. Pour se débarrasser de l'acide oléique, on enve-

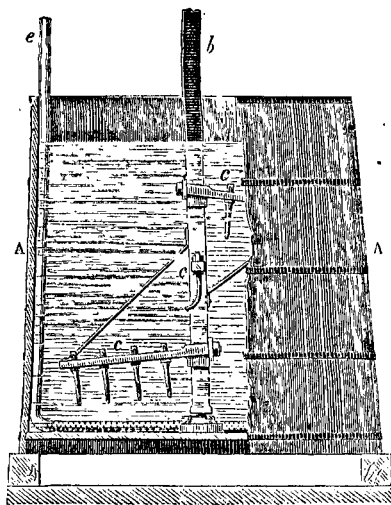


Fig. 400. — Saponification de la graisse de bœuf par la chaux.

loppe la masse d'une grosse toile et on la soumet à l'action d'une presse hydraulique, d'abord à froid, puis à chaud. On obtient finalement un mélange d'acide stéarique et d'acide margarique. Ces acides sont refondus et purifiés par plusieurs lavages à l'eau bouillante légèrement acidulée, puis à l'eau pure.

Quant à l'acide oléique, résidu de l'opération, il peut être utilisé pour la fabrication du savon (1458).

1454. 2° Saponification par l'acide sulfurique. — M. Chevreul a démontré que l'acide sulfurique concentré dédouble les corps gras neutres en acides gras et glycérine. D'après M. Fremy, il se forme pendant la réaction des combinaisons de l'acide sulfurique avec la glycérine et avec les acides gras. Les acides sulfostéarique, sulfomargarique, sulfooléique et sulfoglycérique ainsi formés, se dédoublent sous l'influence de l'eau bouillante en glycérine et en acide gras libre.

M. de Milly a rendu pratique la saponification par l'acide sulfurique *sans distillation* : le suif chauffé en A (fig. 401) à 120° vient se mêler dans une baratte en fonte D avec 6 pour 100 d'acide sulfurique concentré, tiré du vase C; le mélange intime se fait par une agitation rapide. Au bout de 2 à 3 minutes, l'action est terminée; on fait écouler le tout dans un grand cuvier B plein d'eau bouillante. La saponification se termine dans cette eau acidulée

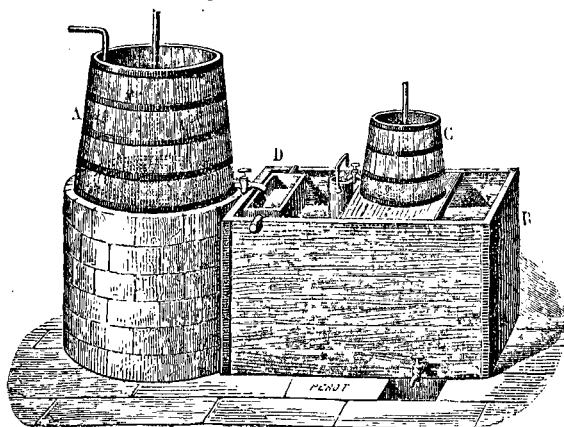


Fig. 401. — Saponification sulfurique.

maintenue assez longtemps à l'ébullition par de la vapeur d'eau. La glycérine s'y dissout, les acides gras viennent à la surface, ils sont fortement colorés par des matières noires goudronneuses provenant de l'action de l'acide sulfurique sur une partie de l'acide oléique; il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acroléine. Une pression à froid, puis à chaud, extrait l'acide oléique avec la matière colorante qui est soluble dans cet acide, et on a des acides gras solides d'un blanc parfait. Une certaine quantité des acides solides a été entraînée avec l'acide oléique et y reste empâtée avec la matière colorante, comme le sucre dans la mélasse. En soumettant cet acide à la distillation, on en retire de 3 à 10 pour 100 d'acides gras solides. Ce procédé donne de bons résultats, mais il est d'une conduite très-délicate.

1455. 3. Saponification sulfurique avec distillation des acides gras par la vapeur d'eau. — En combinant la saponification sulfurique avec la distillation sous l'influence de la vapeur d'eau surchauffée conseillée en 1844 par M. Dubrunfaut, on a la méthode suivie actuellement dans la plupart des usines. La saponification est d'abord effectuée par 3 à 4 pour 100 d'acide sulfurique concentré à la température de 115° maintenue pendant 20 minutes. On soumet ensuite à l'ébullition pendant 5 à 6 heures avec de l'acide sulfurique étendu marquant 30 à 35°. Les acides gras sont lavés à l'eau bouillante, puis séchés à une douce chaleur. On les fait arriver ensuite par les tubes *b, b* dans un alambic B de forme elliptique (*fig. 402*) maintenu à 200° et

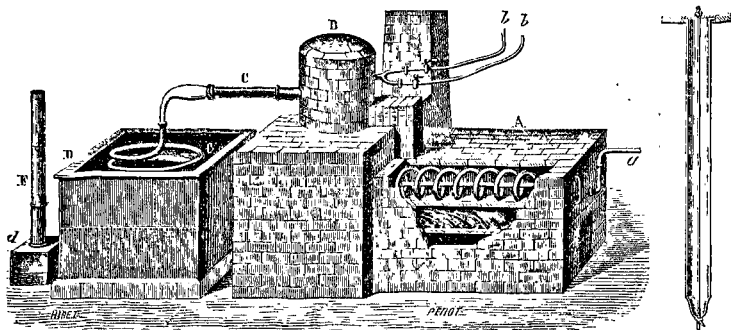


Fig. 402. — Distillation des acides.

Fig. 405.
Moules des bougies.

pouvant recevoir 1000 à 1200 kilogrammes de matière. La distillation est déterminée par l'arrivée au fond du liquide d'un jet de vapeur surchauffée à 350° environ dans le serpentin en fer doux *a*, qui est logé dans le fourneau *A*. Les produits de la distillation, vapeur d'eau et acides gras, vont se condenser dans un serpentin *E* entouré d'eau à 50° environ. Ce procédé donne plus d'acides solides que la saponification calcaire, par suite de la formation d'acide *oléique* solide, résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oléique, mais le produit est plus fusible.

1456. Moulage des bougies. — On coule les acides fondus dans un large entonnoir, d'où ils passent dans les moules (*fig. 405*), qui portent chacun dans leur axe une mèche de coton tressée, qu'on a eu la précaution de tremper dans une dissolution faible d'acide borique. Grâce au tressage, la mèche se recourbe dans la flamme et va se consumer au contact de l'air; les cendres forment avec l'acide borique un verre fusible, de sorte que la bougie se mouche d'elle-même. Les bougies, retirées des moules, sont blanchies par une exposition à la lumière et à l'air humide.

SAVONS

1457. Composition. — Les savons sont obtenus en saponifiant les corps gras par des bases puissantes, ce sont de véritables sels : oléates, margarates et stéarates. On emploie surtout pour cette fabrication, dans le midi de la France,

huile d'olive de qualité inférieure, ainsi que les huiles d'arachide et de sésame. Depuis quelques années, on fabrique beaucoup de savon, en combinant la soude avec l'acide oléique qu'on obtient comme produit secondaire dans la fabrication des bougies.

Les savons à base de potasse et de soude sont seuls solubles ; ils constituent les savons ordinaires. — Les savons *mous* sont à base de potasse, les savons durs sont à base de soude.

Les acides décomposent les savons et s'emparent de la base.

Les sels, autres que ceux de potasse ou de soude, décomposent les savons solubles en donnant par double décomposition un *savon insoluble* : ainsi l'eau de puits, chargée de sulfate de chaux, donne du sulfate de soude et un précipité de *stéarate de chaux* ; c'est ce qui la rend impropre au savonnage.

1458. Fabrication des savons. — Pour faire les savons durs, par exemple, on emploie des lessives faites avec la soude du commerce rendue caustique par la chaux.

EMPATAGE. — Les lessives faibles, à 10° B., sont portées à l'ébullition ; on y introduit de l'huile d'olive, mêlée d'un cinquième environ d'huile de lin, d'œillette, d'arachide ou de sésame. La saponification commence peu à peu, et on brasse continuellement. On fait bouillir 4 ou 5 heures, puis on ajoute de la lessive à 20° en agitant 10 minutes ; la masse est devenue bien homogène ; cette opération constitue l'*empâtage*.

RELARGAGE. — Pour achever la saponification, ce qui exige des lessives concentrées, il faut enlever les lessives faibles et usées qui forment avec le savon un mélange homogène. On y réussit en profitant de la propriété que possède le sel marin de séparer complètement le savon de ses dissolutions aqueuses. On ajoute à la pâte savonneuse des lessives contenant 30 à 40 pour 100 de sel marin, et on agite la masse de bas en haut. La pâte homogène se transforme alors en grumeaux qui viennent à la surface ; la lessive faible occupe la partie inférieure de la chaudière ; on la soutire après repos. C'est le *relargage*.

CUIRE OU COCTION. — La coction achève la saponification. On procède à la *coction* en faisant bouillir le savon avec des lessives alcalino-salées marquant 20 à 25°. On les renouvelle 4 fois. La lessive soutirée laisse à sec le savon brut, coloré en bleu foncé presque noir par des savons à base d'alumine et de fer mêlés aux autres impurétés qui proviennent de la soude.

1° SAVON BLANC. — Pour obtenir du savon blanc avec ce savon brut, il suffit de le délayer dans une lessive très-faible et chaude, qu'on laisse ensuite refroidir lentement. Le savon alumino-ferrugineux insoluble se précipite, et la pâte parfaitement blanche, qui surnage, peut être coulée dans des moules. Il contient 45 pour 100 d'eau.

Les savons de toilette se font comme les savons blancs ordinaires, mais avec des matières plus pures. On les aromatise par des essences.

2° SAVON MARBRÉ. En délayant le savon brut dans une petite quantité de lessive et refroidissant rapidement, on empêche la séparation du savon alumineux et ferrugineux qui forme dans la pâte de larges veines bleuâtres. Ce savon est préféré au savon blanc, parce qu'il retient moins d'eau (25 à 30 pour 100).

3° SAVON UNICOLORE. — Ce savon s'obtient avec la soude et l'acide oléique, seul ou mélangé avec les huiles de palme, de coco, de sésame, les suifs d'os et les graisses de toutes sortes. Il ne contient que 20 à 25 pour 100 d'eau.

4° SAVON NOIR, SAVON VERT. Le savon noir est un savon mou, qu'on prépare

dans le Nord avec la potasse et des huiles de chènevis, de lin ou de colza. Il renferme toujours un excès d'alcali et toutes les impuretés apportées par les huiles de qualité intérieure employées à sa fabrication.

Ces savons, préparés avec des huiles jaunes, sont *verts* lorsqu'on les colore avec un peu de sulfate d'indigo; ils sont *noirs* quand on les colore par du sulfate de cuivre et du tannin ou du campêche.

1459. Essai des savons. — Un bon savon doit se dissoudre dans l'alcool bouillant sans laisser plus de 1 pour 100 de résidu. S'il y a un résidu notable, c'est que le savon a été fraudé, généralement par de la craie, du sable, du talc, du sulfate de baryte ou des féculs.

Dosage de l'eau. — 10^{gr} de savon en minces copeaux sont placés à l'étuve dans une capsule tarée, et chauffés graduellement jusqu'à 110°; la perte donne le poids de l'eau.

Dosage des acides gras. — On met 10^{gr} de savon avec de l'eau distillée dans une capsule; on chauffe et on sature peu à peu les alcalis par l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que la liqueur reste acide. Les acides gras surnagent; on ajoute alors 10^{gr} d'acide stéarique sec, et, après quelques minutes d'ébullition, on laisse refroidir. Les acides gras se solidifient, on décante le liquide, on sèche les acides gras à 110° et on pèse.

Dosages des alcalis. — On dissout 10^{gr} de savon et on décompose par l'acide sulfurique titré, comme dans les essais alcalimétriques ordinaires.

COMPOSITION DES SAVONS.	ACIDES GRAS.	ALCALI.	EAU.
Savon marbré de Marseille.	60 à 64	6,0	34 à 30
— blanc de Marseille.	50,0	4,5	45,5
— unicolore d'Elbeuf.	67,7	7,8	26,5
— vert de Picardie.	41,0	9,0	50,0

5° EMLATRES. — On appelle ainsi des savons à base de plomb. L'emplâtre simple s'obtient en chauffant ensemble poids égaux d'huile d'olive, d'eau et de litharge. La glycérine reste en dissolution dans l'eau, le savon se prend en masse grisâtre qui durcit en se refroidissant.

HOMOLOGUES DE LA GLYCÉRINE

1460. Acides. — On n'a pas isolé les homologues de la glycérine, mais on connaît un acide, l'*acide malique* $C^8H^{10}O^{10} = C^8H^4(H^2O^2)(O^4)_2$, alcool monoatomique et acide bibasique qui correspond à l'homologue supérieur $C^8H^{10}O^6$ de la glycérine.

On connaît également une *amine acide*, l'*acide aspartique*, et une *amine-amide*, l'asparagine, qui en dérivent.

On a également obtenu une *amine-acide*, l'*acide glutamique* $C^{10}H^{19}AzO^8$, qui correspond à un alcool triatomique $C^{10}H^{12}O^6$.

ACIDE MALIQUE $C^8H^{10}O^{10} = C^8H^4(H^2O^2)(O^4)_2$

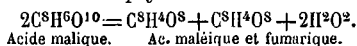
1431. État naturel, préparation. Cet acide, que l'on peut regarder comme alcool monoatomique et acide bibasique, a été découvert par Scheele en 1785 dans le jus de pommes; il existe dans les baies du sorbier et de l'épine-vinette, dans les fraises, les cerises, les framboises, dans les feuilles de tabac, dans les feuilles et les tiges de rhubarbe.

Pour le préparer, on exprime le jus des baies du sorbier récoltées avant

leur maturité complète, on le porte à l'ébullition pour coaguler l'albumine et on filtre. On fait ensuite bouillir avec un lait de chaux; il se dépose du malate neutre de chaux qu'on lave et qu'on introduit peu à peu dans une dissolution bouillante d'acide azotique étendu qui transforme le malate neutre insoluble en malate acide très-soluble à chaud et cristallisant par refroidissement. Ces cristaux purifiés sont transformés par l'acétate de plomb en malate de plomb que l'on décompose par un courant d'acide sulfhydrique, après l'avoir mis en suspension dans l'eau.

1462. Propriétés. — L'acide malique cristallise par évaporation à une douce température, en aiguilles déliquescentes groupées en mamelons.

Cet acide est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution dévie à gauche le plan de polarisation. Il fond à 100°. A 130° il perd de l'eau et se convertit vers 175° en deux acides isomères : l'acide *maléique* qui distille et l'acide *fumarique* ou *paramaléique* qui reste dans la cornue. Ce dernier est identique à l'acide que l'on extrait de la *fumeterre*, ou des lichens d'Islande, ou des champignons :

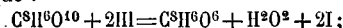


Acide malique. Ac. maléique et fumarique.

La dissolution d'acide malique ne trouble ni l'eau de chaux ni l'eau de baryte; elle forme avec les sels de plomb un dépôt floconneux.

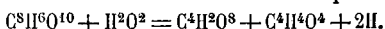
L'acide azotique le transforme en acide oxalique.

Chauffé avec l'acide iodhydrique en vase clos à 130° (Schmidt), il forme de l'acide succinique :



nous avons vu la réaction inverse (**1415**).

La potasse hydratée le dédouble en acides oxalique et acétique :

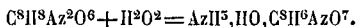


L'acide malique, acide bibasique et alcool, forme des sels neutres $2\text{MO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^8$, des sels acides $\text{MO}, \text{HO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^8$.

Il engendre une *amine-acide*, l'acide *aspartique* $\text{C}^8\text{H}^4(\text{AzH}^3)\text{O}^8$, et une *amine-amide*, l'*asparagine* $\text{C}^8\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^6$.

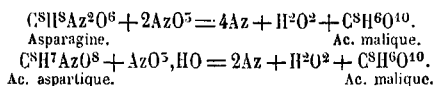
1463. Asparagine $\text{C}^8\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^6$. — L'asparagine, *amide aspartique*, existe dans les asperges, la racine de réglisse, de guimauve, et dans les tiges des légumineuses qui se développent dans l'obscurité. L'asparagine cristallise en prismes droits à base rhombe. Sa dissolution dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière.

1464. — **Acide aspartique** $\text{C}^8\text{H}^7\text{AzO}^8$. — Chauffée avec de l'eau, en tube scellé, l'asparagine absorbe H^2O^2 et se transforme en *aspartate d'ammoniaque* :



Cette transformation se produit à une température moins élevée en présence des acides énergiques étendus, ou avec les solutions alcalines.

L'acide azoteux en agissant sur l'*asparagine* ou sur l'*acide aspartique* redonne l'acide malique :



L'acide ainsi obtenu dévie à gauche, comme l'acide malique naturel.

1465. Acide glutamique $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{AzO}^8$. — Cet homologue de l'acide aspartique s'obtient, en même temps que la *tyrosine* et la *leucine*, par l'action prolongée de l'acide sulfurique sur le gluten.

ALCOOL TÉTRATOMIQUE

1466. Érythrite $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^8 = \text{C}^8\text{H}^2(\text{H}^2\text{O}^2)^4$. — L'érythrite, découverte en 1849 par M. Stenhouse dans les produits de dédoublement de l'érythrine (principe contenu dans certains lichens), est un alcool tétratomique, comme l'a reconnu M. de Luynes. M. Lamy a trouvé dans le protocoocus vulgaire la *phycite* qu'il a reconnu identique à l'érythrite.

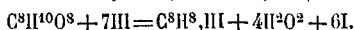
1467. Préparation. — Pour préparer l'érythrite, on épuise par un lait de chaux le *roccella montagnei*, on filtre, et, par un courant d'acide carbonique, on précipite de la liqueur le composé appelé *érythrine* qui est un éther composé : l'*érythrite diorsellique* $\text{C}^8\text{H}^2(\text{H}^2\text{O}^2)^2(\text{C}^{16}\text{H}^8\text{O}^8)^2$. Le précipité humide, décomposé à 150° par la chaux éteinte dans une chaudière close, donne de l'*érythrite* et de l'acide *orsellique*. Ce dernier se décompose à son tour en *orcine* (**1558**) et en acide carbonique. On filtre la liqueur chaude, l'*orcine* cristallise d'abord ; on concentre ensuite, et on obtient un mélange d'*orcine* et d'*érythrite*. En traitant ce mélange par l'éther, on dissout l'*orcine* et on laisse l'*érythrite*. L'*érythrite* redissout dans l'eau bouillante, à laquelle on ajoute $\frac{1}{3}$ vol. d'alcool, donne par refroidissement l'*érythrite* cristallisée.

1468. Propriétés. — L'érythrite cristallise en prismes à base carrée, très-solubles dans l'eau. Elle fond à 120°.

Elle absorbe l'oxygène sous l'influence de la mousse de platine et donne l'*acide érythrique* $\text{C}^8\text{H}^2(\text{H}^2\text{O}^2)^6 + \text{O}^4 = \text{H}^2\text{O}^2 + \text{C}^8\text{H}^2(\text{H}^2\text{O}^2)^5(\text{O}^4)$.

L'érythrite chauffée à 250° avec les acides organiques donne des éthers composés, parmi lesquels M. Berthelot a étudié l'*érythrite tétrabenzoiïque*, l'*érythrite tétranitrique* et l'*érythrite diorsellique*.

L'érythrite chauffée avec une solution saturée d'acide iodhydrique donne de l'iodhydrate de butylène (M. de Luynes) :



ACIDE CORRESPONDANT AUX ALCOOLS TÉTRATOMIQUES

1469. Acides -alcool. — On connaît l'*acide érythrique* $(\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^{10} = \text{C}^8\text{H}^2(\text{H}^2\text{O}^2)^5(\text{O}^4))$, acide monobasique et alcool triatomique dérivé de l'érythrite.

L'*acide tartrique* $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^{12} = \text{C}^8\text{H}^2(\text{H}^2\text{O}^2)^2(\text{O}^4)(\text{O}^4)$, acide bibasique et alcool diatomique dérivé d'un alcool tétratomique $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^8$, isomère de l'érythrite.

L'acide citrique $C^{12}H^{18}O^{14} \doteq C^{12}H^6(H^2O^2)(O^4)(O^4)(O^4)$, acide tribasique et alcool monoatomique dérivé d'un alcool $C^{12}H^{14}O^8$, homologue supérieur de l'hérythrite.

ACIDE TARTRIQUE $C^8H^6O^{12} = C^8H^2(H^2O^2)^2(O^4)(O^4)$

1470. État naturel, extraction. — L'acide tartrique, que l'on peut regarder comme alcool diatomique et acide bibasique, a été découvert par Scheele en 1770; il existe à l'état de bitartrate de potasse ou de chaux dans le jus des raisins, des sorbes, des mûres et des topinambours. La croûte saline (*tartre*) qui se dépose dans les tonneaux où l'on conserve le vin est formée de bitartrate de potasse (*crème de tartre*) mêlé de tartrate de chaux et de matières colorantes.

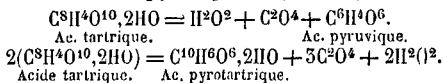
Pour extraire l'acide tartrique de la crème de tartre, on dissout ce sel dans l'eau bouillante, puis on y ajoute du carbonate de chaux; il se forme alors du tartrate neutre de chaux qui se précipite et du tartrate neutre de potasse qui reste en dissolution. On décompose le tartrate neutre de potasse en ajoutant à la liqueur du sulfate de chaux mouillé; tout l'acide tartrique se trouve précipité à l'état de tartrate de chaux, la potasse passe à l'état de sulfate. Ce tartrate de chaux lavé est traité par l'acide sulfurique étendu; il se forme du sulfate de chaux insoluble et l'acide tartrique est mis en liberté. Cette liqueur filtrée est évaporée à basse température dans des appareils en plomb, où l'on fait le vide, puis mise dans des cristallisoirs, où elle laisse déposer de l'acide tartrique granulé, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

On peut aussi dissoudre le tartre brut dans 1 à 2 % d'acide chlorhydrique bouillant, qui dissout le tartrate de chaux avec le tartrate de potasse puis saturer par de la chaux. Il se forme du tartrate neutre de chaux et du chlorure de potassium.

On extrait enfin une certaine quantité d'acide tartrique des marcs de raisin en les traitant à 60° par 1 à 2 pour 100 d'acide chlorhydrique dilué dans l'eau et saturant ensuite par la craie.

1471. Propriétés. — L'acide tartrique est un corps solide, cristallisé en prismes obliques à base rhombe présentant des facettes hémiedriques *dissymétriques*. Il est soluble dans 1^{er},5 d'eau froide et dans $\frac{1}{2}$ ^e d'eau bouillante: il lui communique une saveur acide agréable.

ACTION DE LA CHALEUR. — Sous l'influence de la chaleur, l'acide tartrique fond vers 170°, puis perd 2 équivalents d'eau et devient anhydre. A une température plus élevée, il perd de l'eau et de l'acide carbonique en se transformant en acide pyruvique et en acide pyrotartrique:



Calciné au contact de l'air, l'acide tartrique se boursoufle, s'enflamme et brûle en répandant une odeur de caramel.

L'acide tartrique donne un précipité dans l'eau de chaux et dans l'eau de baryte en excès, ce qui le distingue de l'acide malique (1462).

Il ne précipite pas les dissolutions étendues de chlorure de calcium, ce qui le distingue de l'acide oxalique.

Ajouté en quantité suffisante dans les dissolutions des sels de cuivre ou de sesquioxyde de fer, il empêche la précipitation de ces oxydes.

Les corps oxydants le décomposent à une température peu élevée. Le bichromate de potasse, le bioxyde de manganèse et le bioxyde de plomb le transforment en acide carbonique et acide formique. L'acide azotique le change d'abord en acide *nitrotartrique* $C^8H^4(AzO^4)^2O^{12}$, puis en acide *tartronique* $C^6H^4O^{10}$ et enfin en acide oxalique.

ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE. — L'acide iodhydrique le réduit en donnant de l'acide malique ou de l'acide succinique :

ACTION SUR LA LUMIÈRE POLARISÉE. — La dissolution d'acide tartrique agit sur la lumière polarisée. Elle dévie à droite le plan de polarisation.

1472. Acide racémique. — M. Kestner a trouvé en 1822 dans les tartres de certains vins un acide tartrique qui n'agit pas sur la lumière polarisée et qu'on a appelé acide paratartrique ou racémique.

Cet acide se distingue de l'acide tartrique non-seulement par l'absence de pouvoir rotatoire et de facettes hémédriques, mais aussi parce qu'il est moins soluble que l'acide tartrique (il exige 5^p,7 au lieu de 1^p,5 d'eau froide), et parce qu'il donne dans les dissolutions même très-étendues de chlorure de calcium un précipité insoluble dans le sel ammoniac.

1473. Dédoublement de l'acide racémique. — M. Pasteur, en faisant cristalliser le racémate double de soude et d'ammoniaque, a obtenu deux sels doubles ayant même composition, mais dont les cristaux présentent des facettes hémédriques *dissymétriques*. Les cristaux de ces deux sels ne sont pas superposables; l'un est l'image de l'autre vu par réflexion dans un miroir. Les dissolutions de ces deux sels agissent différemment sur la lumière polarisée : l'une dévie à droite, l'autre à gauche.

Au lieu de trier à la main les cristaux des deux sels mélangés, on peut, dans une dissolution sursaturée de ces deux sels, ajouter un cristal du tartrate droit qui précipite le tartrate droit sans faire cristalliser le tartrate gauche, et réciproquement (M. Gernez).

1475. Acide droit, acide gauche. — On retire du premier sel un acide *dextroracémique* identique à l'acide tartrique droit que l'on connaissait, et du second un acide *lavoracémique* ou tartrique gauche qui diffère du précédent par son action sur la lumière polarisée et par la disposition des facettes hémédriques.

Poids égaux de ces deux acides donnent, lorsqu'on mélange leurs dissolutions concentrées, une véritable combinaison avec dégagement de chaleur et précipité d'acide racémique, moins soluble et ne présentant ni facettes hémédriques ni pouvoir rotatoire.

TRANSFORMATION DE L'ACIDE DROIT EN ACIDE GAUCHE. — En chauffant le tar-

trate droit ou le tartrate gauche de cinchonine pendant cinq ou six heures à 170°, M. Pasteur a pu les transformer en racémate et par suite produire l'acide droit avec l'acide gauche ou réciproquement. — Il s'est de plus produit dans cette expérience une certaine quantité d'un nouvel acide tartrique *inactif* et qui n'a pu être dédoublé. La même transformation s'obtient en chauffant l'acide tartrique avec un peu d'eau en vase clos à 175° pendant 30 heures (M. Jungfleisch).

1476. Existence de quatre acides tartriques. — Il y a donc quatre acides tartriques : un acide droit, un acide gauche, un acide inactif (racémique,) susceptible de se dédoubler, et un acide inactif, non dédoublé.

MM. Perkin et Duppa ont produit l'acide racémique dédoublable en faisant agir l'hydrate d'oxyde d'argent sur l'acide succinique bibromé ordinaire (1415). M. Jungfleisch est arrivé au même résultat en employant non plus l'acide succinique ordinaire, mais l'acide succinique produit par synthèse à partir des éléments par le procédé de M. Maxwell Simpson (1415). Cette expérience de M. Jungfleisch, complétant celle de MM. Perkin et Duppa, établit l'identité des acides succiniques de synthèse et de fermentation ; elle montre de plus que le pouvoir rotatoire peut exister dans les substances artificielles comme dans les substances naturelles.

1477. Usages. — L'acide tartrique est employé dans les laboratoires comme réactif des sels de potasse : versé en excès dans une solution d'un sel de potasse, il y produit un précipité cristallin par suite de la faible solubilité du bitartrate de potasse.

L'acide tartrique est employé pour faire des boissons rafraîchissantes. On obtient une bonne limonade avec 2 gr. d'acide tartrique, 100 gr. de sucre et quelques gouttes d'essence de citron. L'acide tartrique et le bicarbonate de soude servent à la fabrication de l'eau de Seltz (139).

Dans les fabriques d'indiennes, on emploie l'acide tartrique aux mêmes usages que l'acide oxalique.

1478. Tartrates. — L'acide tartrique peut se combiner avec 1 ou 2 équiv. de base remplaçant 1 ou 2 équiv. d'eau. Il forme ainsi des : *tartrates acides* $\text{MO}, \text{HO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$ et des *tartrates neutres* $2\text{MO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$.

Les tartrates neutres alcalins sont seuls solubles.

1479. Bitartrate de potasse $\text{KO}, \text{HO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$. — Le bitartrate de potasse cristallise en prismes droits à base rhombe qui exigent pour se dissoudre 240 fois leur poids d'eau froide et 15 fois leur poids d'eau bouillante.

1480. Tartrate double de potasse et de soude ou sel de Seignette $\text{KO}, \text{NaO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10} + 8\text{HO}$. — Quand on fait bouillir 200^{gr} de crème de tartre avec 150^{gr} de carbonate de soude cristallisé et 655^{gr} d'eau, on obtient par refroidissement des prismes droits à base rhombe qui constituent le *sel de Seignette*. Ce sel est employé comme purgatif.

1481. Émétique $\text{KO}, \text{SbO}^3, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10} + 2\text{HO}$. — La crème de tartre peut prendre, pour remplacer l'équivalent d'eau basique, un oxyde de la for-

mule MO^3 , tel que SbO^3 . Ainsi, en faisant bouillir, pendant 1 heure, 120 gr. de crème de tartre avec 100 gr. d'oxyde d'antimoine SbO^3 et 1 litre d'eau, on obtient par refroidissement de la liqueur filtrée des octaèdres droits à base rhombe transparents et efflorescents à l'air.

L'émétique chauffé en vase clos donne un alliage *pyrophorique* de potassium et d'antimoine disséminé dans un excès de charbon.

Lorsqu'on projette quelques gouttes d'eau sur cet alliage récemment préparé, il détone en lançant des gerbes d'étincelles.

L'émétique est employé en médecine comme vomitif à petite dose ($0^{\text{r}},05$); à plus forte dose, $0^{\text{r}},15$ à $0^{\text{r}},50$, c'est un véritable poison.

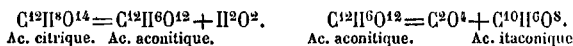
On emploie encore en médecine un tartrate borico-potassique (*crème de tartre soluble*) $\text{KO},\text{BoO}^3,\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$ et un tartrate ferrico-potassique (*boules de Nancy*) $\text{KO},\text{Fe}^2\text{O}^3,\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$.

ACIDE CITRIQUE $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^{14} = \text{C}^{12}\text{H}^6(\text{H}^2\text{O}^2)(\text{O}^4)(\text{O}^4)$

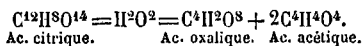
1482. État naturel, préparation. — Cet acide, que l'on peut regarder comme alcool monoatomique et acide tribasique, a été découvert par Scheele en 1784; il existe dans les citrons, les oranges, les groseilles, les cerises, etc. On le prépare à l'aide du jus de citron qu'on laisse fermenter, puis qu'on sature par la craie et la chaux; le précipité de citrate de chaux lavé est décomposé par l'acide sulfurique étendu.

1483. Propriétés. — Il cristallise en prismes droits à base rhombe solubles dans moins de leur poids d'eau froide. La dissolution se couvre peu à peu de moisissures. Elle ne trouble pas l'eau de chaux à froid, elle la trouble à l'ébullition. C'est un acide tribasique.

ACTION DE LA CHALEUR. — Il fond lorsqu'on le chauffe et perd de l'eau à 175° en se transformant en acide *aconitique*, identique à celui que l'on extrait de l'*aconit*. Cet acide, à une température plus élevée, donne l'acide *itaconique* en perdant de l'acide carbonique :



Avec la potasse en fusion, l'acide citrique donne de l'acide oxalique et de l'acide acétique en s'emparant de 2 équivalents d'eau :



1484. Applications. — On utilise en médecine le citrate de magnésie et le citrate double d'ammoniaque et de sesquioxyde de fer.

CHAPITRE VII

ALCOOLS PENTATOMIQUES.

ALCOOLS HEXATOMIQUES : MANNITE, DULCITE. — ALDÉHYDES HEXATOMIQUES : GLUCOSES.

GLUCOSIDES. TANNIN. — SALICINE. — LÆVULOSE. — SACCHAROSES. —

LACTOSE. — SUCRE ORDINAIRE. — AMIDON.

DEXTRINE. — CELLULOSE.

ALCOOLS PENTATOMIQUES

1485. Pinite. — Quercite. — La *pinite* et la *quercite*, qui ont pour formule $C^{12}H^{12}O^{10} = C^{12}H^2(H^2O^2)^5$, sont des alcools pentatomiques (M. Berthelot).

La *pinite* est sécrétée par le *pinus lambertiana*; elle est très-soluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool; elle forme des éthers avec les acides.

La *quercite* est un principe sucré contenu dans le *gland de chêne*; elle fond vers 225°; chauffée avec les acides stéarique ou benzoïque, entre 200 et 250°, elle forme des éthers neutres (M. Berthelot. M. Prunier).

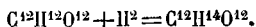
ALCOOLS HEXATOMIQUES

1486. Alcools hexatomiques. — On connaît deux alcools hexatomiques : la *mannite* et la *dulcité*, qui ont pour formule $C^{12}H^2(H^2O^2)^6$.

1487. Mannite $C^{12}H^2(H^2O^2)^6$. — La *mannite*, découverte par Prout en 1806, constitue la plus grande partie de la manne sécrétée, dans le midi de l'Europe, par le *fraxinus ornus* et le *fraxinus rotundifolia*; elle a été trouvée dans un très-grand nombre de produits végétaux.

Pour l'obtenir pure, on dissout la manne dans la moitié de son poids d'eau distillée, on y ajoute du blanc d'œuf et on fait bouillir, puis on passe à travers une chausse de laine. La liqueur se prend en masse par refroidissement; on comprime les cristaux, puis on les délaye dans une petite quantité d'eau froide et on comprime de nouveau. On dissout enfin dans l'eau bouillante mêlée de noir animal et on filtre. La *mannite* cristallise pure.

La *mannite* résulte également de l'hydrogénation de la glucose par l'eau et l'amalgame de sodium :



1488. Propriétés. — La *mannite* cristallise en prisme rhomboïdaux droits, doués d'un éclat soyeux. Elle fond de 160 à 165° et ne se solidifie que vers 140°. Elle se dissout dans 6,5 d'eau froide; elle est soluble

dans l'alcool bouillant et insoluble dans l'éther. Elle a un faible pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -0,15$ (G. Bouchardat).

A 200°, elle perd 2 équivalents d'eau et se change en *mannitane* $C^{12}H^{12}O^{10}$.

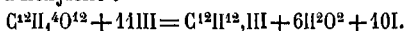
1489. Monnitose. $C^{12}H^{12}(H^2O^2)^5(O^2) = C^{12}H^{12}O^{12}$. — Sous l'influence de l'air et du noir de platine, la *monnitose* absorbe de l'oxygène et fournit d'abord l'*aldéhyde mannitique* ou *mannitose* isomère de la glucose, et qui est à la fois aldéhyde et alcool pentatomique.

1490. Acide mannitique $C^{12}H^{12}O^{14} = C^{12}H^{12}(H^2O^2)^5(O^4)$. — Une oxydation plus prolongée donne l'*acide mannitique*, acide-monobasique et alcool-pentatomique.

1491. Acide saccharique $C^{12}H^{10}O^{16} = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(O^4)(O^4)$. — L'acide nitrique étendu transforme la mannite en *acide saccharique*, acide *bibasique* et alcool tétratomique. Si l'acide est concentré, on obtient l'acide oxalique.

On ne connaît pas encore les autres aldéhydes et les autres acides qui peuvent dériver de la mannite.

Chauffée avec l'acide iodhydrique concentré, elle se réduit et donne de l'iodhydrate d'hexylène :



Chauffée avec les acides en tubes scellés, la mannite donne des éthers. Ces éthers sont doués de pouvoir rotatoire.

1492. Mannite hexanitrique $C^{12}H^2(HO, AzO^5)^6$. — Cet éther se prépare en dissolvant peu à peu 1 p. de mannite dans un mélange de 4,5 p. d'acide nitrique concentré et de 10 p. d'acide sulfurique. On laisse en contact pendant un quart d'heure, puis on verse le mélange dans une grande quantité d'eau. La nitromannite se précipite; on la purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool ou dans l'éther; elle constitue des aiguilles soyeuses fusibles à 70°. Soumise à l'action de la chaleur, la nitromannite détone; elle détone également et avec grande violence par le choc.

M. Berthelot a décrit un grand nombre d'éthers de la *mannitane*.

1493. Dulcité $C^{12}H^{14}O^{12} = C^{12}H^2(H^2O^2)^6$. — La dulcité s'extrait d'une manne provenant de Madagascar. Il suffit de dissoudre cette manne dans l'eau bouillante; elle cristallise par refroidissement en prismes rhomboïdaux obliques. La dulcité a été retirée aussi du *melampyrum nemorosum*. On l'obtient par l'action de l'eau et de l'amalgame de sodium sur la galactose et sur le sucre de lait. Sa densité est 1,47. Elle fond à 182°.

Chauffée vers 200°, elle perd 2 équiv. d'eau et se change en *dulcitane*.

1494. Acide mucique $C^{12}H^{10}O^{16} = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(O^4)(O^4)$. — La dulcité, sous l'influence de l'acide nitrique, donne de l'*acide mucique*, isomère de l'*acide saccharique* que donne la mannite dans les mêmes conditions.

La dulcité et la dulcitane forment avec les acides des éthers composés, comme la mannite et la mannitane. La dulcité monochlorhydrique donne avec l'ammoniaque la dulcitamine $C^{12}H^2(H^2O^2)^5(AzH^5)$, qui est à la fois une monamine primaire et un alcool pentatomique (M. G. Bouchardat).

ALDÉHYDES HEXATOMIQUES

1495. Glucoses. — Les glucoses $C^{12}H^{12}O^{12}$, qui ne diffèrent des alcools hexatomiques que par 2 équiv. d'hydrogène en moins, et qui, par l'action des corps hydrogénants, reproduisent la mannite ou la dulcité, peuvent être regardées comme des aldéhydes primaires des alcools hexatomiques : $C^{12}H^{12}O^{12} = C^{12}H^2(H^2O^2)^5(O^2)$; elles représentent en même temps un alcool pentatomique. Ce sont donc des aldéhydes-alcools. Elles sont, comme les aldéhydes en général, caractérisées par des propriétés réductrices énergiques.

Les glucoses fermentent directement en présence de la levûre de bière; elles sont rapidement altérées par les alcalis; elles réduisent les sels de cuivre en présence de la potasse.

GLUCOSES $C^{12}H^{12}O^{12}$.	POUVOIR ROTATOIRE.
La glucose ou sucre de fécule..	$[\alpha] = +57^{\circ},6$.
La lévulose ou sucre de fruits..	$[\alpha] = -106^{\circ}$.
La mannitose de la mannite.	$[\alpha] = +0^{\circ}$.
La galactose α du sucre de lait.	$[\alpha] = +$
La galactose β —	$[\alpha] = +$

GLUCOSE $C^{12}H^{12}O^{12}$

1496. État naturel. — La glucose existe mêlée à la lévulose dans le miel et dans la plupart des fruits mûrs¹; elle forme des efflorescences blanches à la surface de certains fruits secs, tels que les pruneaux, les raisins secs; on en trouve en quantité notable dans l'urine des personnes atteintes de la maladie du *diabète*.

1497. Préparation. — 1° PAR L'ACIDE SULFURIQUE ÉTENDU. — On prépare la glucose en faisant réagir de l'acide sulfurique très-étendu sur la fécule à la température de l'ébullition. La fécule se transforme d'abord en dextrine, puis en glucose. Quand la transformation est complète, ce que l'on reconnaît à ce que la liqueur refroidie ne se colore plus par l'iode, et ne précipite plus par l'alcool concentré (qui précipite la dextrine), on sature l'acide par de la craie qui détermine un précipité de sulfate de chaux, et on filtre à travers du noir en grains. La liqueur, évaporée jusqu'à ce qu'elle marque 40 à 41° Baumé, donne par refroidissement la *glucose en masse*. Si on avait moins concentré la liqueur, jusqu'à 32° Baumé, par exemple, elle aurait pu, en se refroidissant lentement dans les tonneaux, donner la *glucose granulée*, qui est plus pure.

Dans l'industrie, cette opération se fait en introduisant environ 6000 litres d'eau et 40 kilogr. d'acide sulfurique concentré dans un grand cuvier en bois au fond duquel arrive, par un serpentín percé de petits

¹ La glucose prend naissance dans les feuilles des végétaux; c'est le premier produit qui apparaît après la formation de la *chlorophylle* (matière colorante verte des feuilles) (M. Dehérain). C'est aux dépens de la glucose que se forme ensuite le sucre ordinaire (Gerhardt); celui-ci, en s'unissant à la glucose, formerait enfin l'amidon et la cellulose qui s'accumulent dans les divers organes des végétaux (M. Berthelot).

trous, de la vapeur d'eau à haute pression. Dès que le liquide est porté à l'ébullition, on ajoute peu à peu la fécule délayée dans de l'eau tiède (2000 kilog. de fécule délayés dans leur poids d'eau). La saccharification est déterminée en moins de trois quarts d'heure¹.

2° PAR LA DIASTASE. — L'orge germé mis en suspension avec de l'amidon dans de l'eau chauffée, dans la cuve *a*, d'abord à 50°, puis à environ 70°, par un courant de vapeur d'eau arrivant dans le double fond *c* (fig. 404), détermine la transformation de l'amidon en dextrine d'abord, puis en glucose. Cette transformation est due à l'influence d'un principe

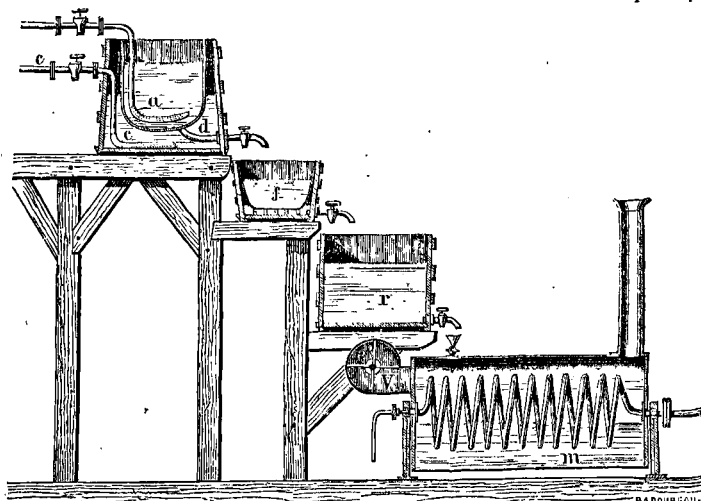


Fig. 404. — Préparation de la dextrine et de la glucose par le diastase.

particulier appelé *diastase*, qui s'est développé dans la germination de l'orge et qui est susceptible de transformer 2000 fois son poids d'amidon. (Une température de 100° arrête l'action de la diastase ; l'addition de borax dans le liquide agit comme la température de 100°.) Au bout de vingt minutes, la transformation de l'amidon en glucose est complète ; on fait écouler le liquide par le tube *d* de *a* dans un filtre à noir en grains *f*. La glucose passe de là dans le réservoir *r* ; on la concentre ensuite dans la cuve *m*, chauffée par un serpentin à vapeur qui tourne rapidement autour de son axe. L'évaporisation est activée par un courant d'air lancé dans la cuve par le ventilateur *V*. On obtient ainsi le sirop de glucose.

GLUCOSE DU MIEL. — On l'extrait enfin du *miel* : on le délaye avec de l'alcool froid qui dissout la *levulose* sirupeuse sans attaquer sensiblement les cristaux de glucose. On exprime le liquide à la presse et on dissout ensuite la glucose dans l'alcool bouillant.

GLUCOSE DU DIABÈTE. — On peut encore se servir de l'urine concentrée des *diabétiques* en la traitant à froid par l'alcool qui laisse la glucose; on la dissout ensuite dans l'eau chaude, on la filtre sur du charbon animal, et on la fait cristalliser par évaporation.

1498. Propriétés physiques. — La glucose se trouve dans le commerce en masses molles amorphes d'un blanc légèrement jaunâtre, ou en mamelons de cristaux agglomérés, inaltérables à l'air, et dont la formule est $C^{12}H^{12}O^{12} + 2H_2O$. Elle fond à une température d'environ 80° et perd à 100° ses deux équivalents d'eau de cristallisation.

La glucose se dissout dans 1^r,2 d'eau à 17° . Elle sucre trois fois moins que le sucre ordinaire; la solution dévie à droite¹ le plan de polarisation de la lumière $[\alpha] = +57^\circ,6$. Elle est très-soluble, surtout à chaud, dans l'alcool étendu, mais se dissout très-peu dans l'alcool absolu.

1499. Propriétés chimiques. — Soumise à l'action de la chaleur, la glucose anhydre perd vers 170° deux équiv. d'eau et donne une matière blanche (*glucosane*) ($C^{12}H^{10}O^{10}$) à peine sucrée. A 200° , elle perd encore de l'eau et se transforme en caramel $C^{12}H^9O^9$.

La *glucose* en dissolution soumise à l'action de l'amalgame de sodium donne de l'alcool ordinaire, de l'alcool isopropylique, un alcool hexylique ($C^{12}H^{14}O^2$) et de la mannite (M. G. Bouchardat).

La glucose forme avec les acides acétique, butyrique, etc., des *glucosides* avec élimination d'eau (M. Berthelot). — L'acide sulfurique concentré forme à froid avec la glucose un acide sulfoglucosique; à chaud, il y a réduction de l'acide et dégagement d'acide sulfureux.

¹ **LUMIÈRE POLARISÉE. — POUVOIR ROTATOIRE.** — Quand un rayon de lumière tombe sur une plaque de verre noir en faisant avec elle un angle de $55^\circ,23'$, le rayon réfléchi qui en provient a acquis des propriétés que ne possédait pas le rayon incident. En effet, s'il rencontre sous le même angle une seconde plaque de verre noir, il ne se réfléchit pas, si le second plan de réflexion est perpendiculaire au premier. Il se réfléchit partiellement, si les deux plans, au lieu d'être à angle droit, font un angle plus petit, et l'intensité du rayon réfléchi croît quand cet angle diminue; elle est maximum quand l'angle est nul. On exprime ce fait en disant que le rayon réfléchi sur la première surface est *polarisé*, et son plan de réflexion est en même temps son *plan de polarisation*.

Si sur le trajet du rayon polarisé et devant le second miroir placé de manière à éteindre ce rayon on interpose une cuve en verre à faces parallèles contenant de la dextrine, on voit le rayon réfléchi par le second miroir apparaître; et pour l'éteindre de nouveau, il faut tourner le deuxième miroir d'un certain angle vers la droite. On dit alors que le plan de polarisation a été dévié à droite, et que la dextrine a un *pouvoir rotatoire* à droite; elle est *dextrogyre*.

Si, au lieu de dextrine, on avait mis dans la cuve de l'essence de térébenthine ordinaire, le rayon réfléchi aurait encore apparu, mais pour l'éteindre il eût fallu tourner le second miroir d'un certain angle à gauche: l'essence de térébenthine a donc un *pouvoir rotatoire* à gauche: elle est *lævogyre*.

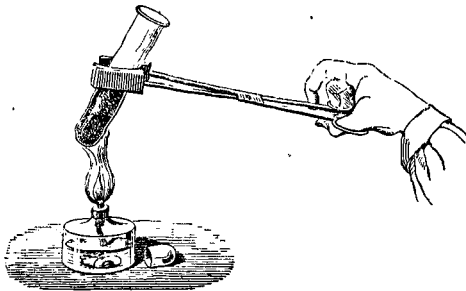
Le pouvoir rotatoire $[\alpha]$ se détermine par les formules: $[\alpha] = \frac{a}{l\delta}$ et $\delta = \frac{dp}{p+p'}$, dans lesquelles a est la déviation mesurée, l la longueur du tube, p le poids de la substance active, p' le poids de l'eau et d la densité de la dissolution.

Le sens de la déviation et son intensité fournissent d'utiles indications pour distinguer et caractériser plusieurs substances organiques.

L'acide azotique étendu d'oxyde à chaud la glucose et la transforme en acide saccharique $C^{12}H^{10}O^{16}$ et acide oxalique. L'acide chlorhydrique la transforme à l'ébullition en produits bruns analogues à l'acide ulmique.

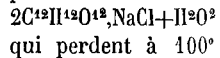
La glucose se combine avec les bases. On obtient le glucosate de baryte $BaO, C^{12}H^{14}O^{11}$ en dissolvant séparément la glucose et l'hydrate de baryte dans l'alcool ou dans l'esprit de bois, et mêlant les deux dissolutions; le composé se précipite en poudre cristalline blanche.

Les alcalis concentrés brunissent la glucose; il se forme, des acides *glucique* et *mélassique* (M. Péligot). Le sucre ordinaire ne présente pas cette réaction. De là un moyen de reconnaître la présence de la glucose dans les cassonades; il suffit de chauffer à l'ébullition dans un petit tube (fig. 405) 5 grammes de sucre à essayer avec 1 gramme de potasse et



50 grammes d'eau. S'il y a coloration intense, c'est qu'il y a de la glucose.

La glucose en dissolution se combine facilement avec le sel marin et laisse déposer les cristaux ayant pour formule :



qui perdent à 100°

leur eau de cristallisation. Ces corps peuvent se combiner en d'autres proportions : $2C^{12}H^{12}O^{12}$, $2NaCl + H^2O^2$ et $C^{12}H^{12}O^{12}$, $2NaCl$.

1500. Propriétés réductrices. — La glucose est comme l'aldéhyde ordinaire un corps essentiellement réducteur; elle réduit plusieurs sels métalliques en solutions alcalines. Mêlée avec une dissolution d'azotate de bismuth et un excès de potasse concentrée, elle donne, quand on chauffe, un précipité noir de bismuth métallique pulvérulent. L'azotate d'argent et le chlorure d'or sont aussi réduits par la glucose à l'ébullition.

La glucose réduit facilement les sels de cuivre en présence d'un excès de potasse et en précipite du sous-oxyde de cuivre. On a tiré de cette réaction un moyen de la distinguer du sucre de canne et de la doser dans une dissolution : on fait une liqueur d'épreuve (*liqueur de Barreswil*, *liqueur de Fheling*) avec 50 grammes de bitartrate de potasse et 40 grammes de carbonate de soude dissous dans 300 grammes d'eau; quand la liqueur portée d'abord à l'ébullition est refroidie, on y ajoute une dissolution de 40 grammes de sulfate de cuivre dissous dans 125 grammes d'eau, on fait bouillir et on ajoute de l'eau pour compléter 1 litre.

Pour reconnaître si un sucre contient de la glucose, il suffit de porter à l'ébullition une certaine quantité de cette liqueur cupro-potassique et d'y ajouter le sucre à essayer. S'il contient de la glucose, la liqueur se

trouble et laisse bientôt déposer un précipité jaune rougeâtre ou rouge de sous-oxyde de cuivre (Cu^2O). Pour doser la quantité de glucose contenue dans un liquide, on titre d'abord la liqueur cupro-potassique en cherchant quel volume un poids déterminé de glucose pur peut en réduire et décolorer; puis on détermine quelle est la quantité du liquide à essayer qui peut réduire et décolorer le même volume de liqueur ¹.

1501. Usages.—La glucose est employée dans la fabrication de la bière et de l'alcool; on l'utilise pour l'amélioration des vins peu alcooliques.

GLUCOSIDES

1502. Définition. — La glucose, alcool pentatomique et aldéhyde, peut s'unir avec les *acides*, avec les *alcools*, avec les *aldéhydes*, avec les *phénols*, en perdant de l'eau. Les composés ainsi formés constituent les *glucosides*. On trouve dans la nature un très-grand nombre de ces composés. Plusieurs glucosides ont pu être obtenus synthétiquement.

COMBINAISON DE LA GLUCOSE AVEC LES ACIDES.

1503. Principaux composés. — M. Berthelot a préparé un certain nombre de ces composés, tels que le *glucoside distéarique*, le *glucoside dibutyrique*, le *glucosique tétratartrique*; on trouve dans la nature le *glucoside trigallique* ou *tannin*.

¹ Pour doser la glucose et le sucre ordinaire dans un sucre commercial, on peut employer la liqueur précédente ou préparer une liqueur d'épreuve en versant dans un flacon jaugé de 1 litre, d'abord 500 grammes de lessive de soude caustique pure marquant 24° Beaumé et 200 grammes de sel de Seignette; on chauffe au bain marie, et quand la dissolution est complète, on ajoute peu à peu, en agitant, une dissolution de 36^{gr},46 de sulfate de cuivre dans 140^{cc} d'eau; on laisse ensuite refroidir et on achève de compléter un litre à 15° (M. Ch. Violette).

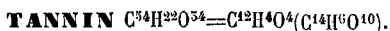
10^{cc} de cette liqueur maintenue en ébullition sont décolorés par 0^{gr},526 de glucose. Pour essayer un sucre, on en prend 10 grammes que l'on dissout dans l'eau, de manière à en former 500^{cc}; on prend 50^{cc} de cette liqueur, contenant un gramme de sucre; on y ajoute de l'eau de manière à faire 200^{cc}, et on en remplit une burette divisée en dixièmes de centimètre cube; c'est cette liqueur que l'on versera goutte à goutte dans la liqueur d'épreuve bouillante jusqu'à décoloration complète. Cette première expérience donnera le poids de la glucose contenue dans le sucre essayé. Pour déterminer le poids du sucre ordinaire, on prendra de nouveau 50^{cc} = 1 gramme de sucre dans la dissolution sucrée primitive, et on l'intervertira; pour cela on y ajoutera 40^{cc} d'eau avec 1 gramme d'acide sulfurique, on fera bouillir pendant 20 minutes; on laissera ensuite refroidir et on complètera 200^{cc}.

On ajoutera de cette liqueur dans 10^{cc} de la liqueur cupro-potassique maintenue en ébullition, jusqu'à décoloration complète, et on déduira du volume de liqueur sucrée employée la proportion du sucre interverti, et par suite de sucre. Si, par exemple une cassonade indique :

Deuxième essai après interversion	10 ^{gr} ,122 de sucre interverti.
Premier essai avant interversion	1 ^{gr} ,020 de glucose.

Différence 9^{gr},102 de sucre interverti correspondant à
8,647 de sucre ordinaire,

on en conclura que les 10 grammes de cassonade essayés contenaient 8^{gr},647 de sucre de canne et 1^{gr},020 de glucose.



1504. Tannin ou acide tannique. $\text{C}^{24}\text{H}^{22}\text{O}^{54}$. — Le tannin existe dans l'écorce de la plupart des arbres, et en particulier dans l'écorce du chêne, de l'orme, du marronnier, etc. ; il existe aussi dans la *noix de galle*. Les tannins de divers végétaux ne sont pas identiques à celui du chêne; ils s'en rapprochent par la propriété de coaguler les matières albuminoïdes et la solution de gélatine; ils produisent une coloration noire avec les sels de sesquioxyde de fer.

Pour extraire le tannin de la noix de galle, qui en contient la moitié de son poids, on emploie un appareil à déplacement (fig. 406), formé d'une allonge en verre A, dont le col s'engage dans le goulot d'un flacon. On place dans l'allonge, d'abord un tampon d'amiante F, puis de la noix de galle pulvérisée, et on achève de remplir avec de l'éther ordinaire; on ferme avec un bouchon à l'émeri la partie supérieure de l'allonge. L'eau de l'éther dissout peu à peu le tannin en filtrant à travers la noix de galle, et on obtient au fond du flacon deux couches de liquide: la couche inférieure, sirupeuse, de couleur ambrée, chargée de tannin, et au-dessus un liquide moins coloré, qui est de l'éther privé d'eau. On lave le liquide sirupeux avec de l'éther, puis on évapore dans le vide ou à une température inférieure à 100°.

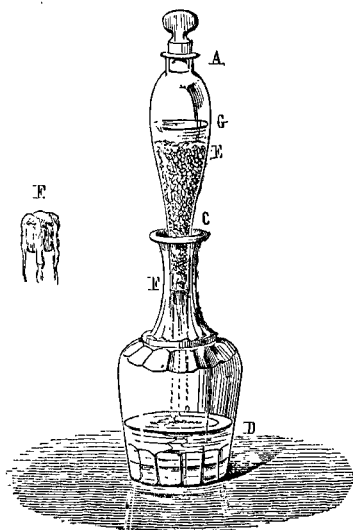


Fig. 406. — Appareil à déplacement.

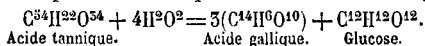
1505. Propriétés. — L'acide tannique pur est un corps solide d'un blanc jaunâtre, sans odeur, d'une saveur très-astringente, soluble dans l'eau et incristallisable.

La dissolution de tannin précipite la plupart des matières animales, telles que la gélatine, l'albumine. Elle forme avec la peau des animaux une combinaison imputrescible.

L'acide tannique précipite presque toutes les dissolutions salines. Il forme avec les sels de sesquioxyde de fer un précipité noir qui est la base de l'encre ordinaire. Avec les sels de protoxyde de fer il ne donne d'abord rien, mais au contact de l'air; la liqueur se colore peu à peu et passe au noir, grâce à l'absorption de l'oxygène par le protoxyde de fer.

1506. Fermentation gallique. — **Acide gallique** $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^{10} + \text{H}^2\text{O}^2$.

— La dissolution d'acide tannique exposée au contact de l'air subit la fermentation *gallique* sous l'influence d'un ferment végétal, le *penicillium glaucum* ou *aspergillus niger* (van Teighem), et se dédouble en glucose et acide gallique. La présence de l'air et celle du végétal sont nécessaires ; c'est à la glucose que le ferment prend le carbone et l'hydrogène :



Quand la fermentation gallique est terminée, la glucose subit la fermentation alcoolique et disparaît à son tour.

On obtient le même dédoublement par une ébullition prolongée de la noix de galle en poudre avec l'acide sulfurique très-dilué. Le mélange desséché est traité par l'alcool bouillant ; il lui cède l'acide gallique qui cristallise par refroidissement en aiguilles soyeuses, blanches, solubles dans 100 parties d'eau froide ou dans 3 parties d'eau bouillante. Cet acide a été découvert par Scheele en 1786. Chauffé, il perd H^2O^2 à 100° . A 200° il se dédouble en acide carbonique et en acide pyrogallique.

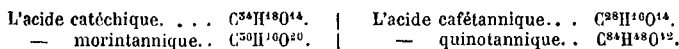
Cet acide ne précipite pas la gélatine, il précipite les sels de sesquioxyde de fer. Il se colore au contact de l'air et de la potasse. Il réduit les sels d'argent sous l'influence de la lumière.

C'est un composé à fonction mixte, acide monobasique et phénol.

1507. Tannage des peaux. — L'écorce du chêne est utilisée dans la mégisserie pour le tannage des cuirs. Les peaux bien lavées et nettoyées sont débarrassées des poils par une macération dans un lait de chaux (*pelanage*), suivie d'un épilage ou *débourrage*, effectué à l'aide d'un couteau rond, sur un chevalet où les peaux sont placées du côté de la chair. Après le débouillage, vient le *gonflement*, destiné à distendre les peaux, de manière à les préparer à recevoir l'action du *tan*. Ce *gonflement* se fait à l'aide d'une dissolution de tan aigri (*jusée*), d'abord faible, puis de plus en plus forte. On procède ensuite à la *mise en fosse* : les peaux gonflées sont placées dans une grande fosse, en couches successives, séparées par de la poudre d'écorce de chêne (*tan*) ; puis on arrose le tout. Le tannin se dissout peu à peu et se combine avec la peau ; il faut renouveler deux fois le *tan* à trois mois d'intervalle. Les peaux ainsi *tannées* sont séchées à l'air et soumises au *corroyage*.

1508. Fabrication de l'encre. — On emploie la noix de galle pour préparer l'encre ordinaire. Pour avoir une bonne encre, on fait dissoudre 1 kilogramme de noix de galle pulvérisée dans 14 litres d'eau ; on filtre et on ajoute à la liqueur claire, d'abord 500^{gr} de gomme arabique, puis une dissolution de 500^{gr} de sulfate de fer (couperose verte) dans deux litres d'eau. On agite le mélange à l'air, et on l'abandonne jusqu'à ce qu'il ait pris, par oxydation une belle teinte noire.

On rapproche du tannin les composés suivants :



COMBINAISON DE LA GLUCOSE AVEC UN ALCOOL OU UN ALDÉHIDE.

Salicine, glucoside saligénique. $\text{C}^{24}\text{H}^{18}\text{O}^{14} = \text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^{10}(\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^4)$ ext. de l'écorce du saule.
 Arbutine, — hydroquinonique $\text{C}^{24}\text{H}^{10}\text{O}^{14} = \text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^{10}(\text{C}^{12}\text{H}^0\text{O}^4)$ ext. d. feuil. de busserolle
 Suc. de canne — lévulosique. $(\text{C}^{24}\text{H}^{22}\text{O}^{22}) = \text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^{10}(\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12})$ ext. de la canne à sucre.

COMBINAISONS DE LA GLUCOSE AVEC UN ALCOOL (OU UN ALDÉHYDE) ET UN ACIDE.

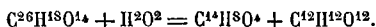
Populine, glucoside saligénique et benzoïque. $C^{40}H^{22}O^{16} = C^{12}H^8O^8(C^{14}H^8O^4)(C^{14}H^{10}O^4)$.
 Phloridzine — phloroglucique et phlorétique $C^{42}H^{22}O^{20} = C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^8O^4)(C^{18}H^{10}O^6)$.
 Amygdalines-benzylcyanhydrique $C^{40}H^{27}AzO^{22} = C^{12}H^8O^8(C^{12}H^{12}O^{12})(C^{14}H^{10}O^2)(C^2HAz)$.
 Conférine. $C^{32}H^{22}O^{10} + 2H^2O^2$.

POLYGLUCOSIDES PAR DÉSHYDRATATION.

Dextrine, diucoside. $C^{24}H^{20}O^{20} = C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{10}O^{10})$.
 Amidon, triglucoside. $C^{36}H^{30}O^{30} = C^{12}H^{10}O^{10}(C^{24}H^{20}O^{20})$.
 Cellulose, tétraglucoside . . . $C^{48}H^{40}O^{40} = C^{12}H^{10}O^{10}(C^{36}H^{30}O^{30})$.

1509. Salicine $C^{26}H^{18}O^{14}$. — On l'obtient en épuisant l'écorce de saule par l'eau bouillante; on fait digérer avec de la litharge les liqueurs concentrées, on filtre et on évapore : la silicine se dépose en cristaux, on la purifie par une nouvelle cristallisation. Elle est soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther. Sa dissolution aqueuse dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. Elle se dissout dans l'acide sulfurique en formant une liqueur rouge caractéristique.

Un ferment soluble, l'*émulsine*, la dédouble en glucose et *saligénine*, alcool-phénol :



Traitée par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, elle donne l'*aldéhyde salicylique* $C^{14}H^6O^8$ (aldéhyde phénol), qui existe dans l'*essence de reine des prés*.

1510. Acide salicique $C^{14}H^6O^6 = C^{14}H^4(H^2O^2)(O^4)$. — En s'oxydant au contact de la potasse fondue, la salicine donne l'acide salicylique acide-phénol, que l'on obtient aussi en dissolvant du sodium dans l'acide phénique et y faisant arriver un courant d'acide carbonique (Kolb et Lautemann).

On le prépare par la distillation de l'huile de *gaultheria procumbens* avec de la potasse : il se dégage de l'esprit de bois et il reste du salicylate de potasse, qu'on décompose par l'acide chlorhydrique.

L'acide salicylique cristallise en longues aiguilles. Il fond à 159°. Un litre d'eau en dissout 15,5 à 0° et 79^{gr} à 100°. C'est un acide-phénol comme l'acide glycolique est un acide-alcool.

Chauffé rapidement, il se dédouble en acide carbonique et en phénol.

La dissolution de cet acide colore en violet les sels de sesquioxyde de fer.

Le chlore et le brome donnent des produits de substitution. L'acide salicylique est monobasique. Il forme des sels bien définis. Il donne, avec les alcools méthylique ou éthylique, des essences qui sont des *éthers composés*.

1511. Éther méthylsalicylique $C^{16}H^{18}O^6 = C^2H^2, C^{14}H^6O^6$. — M. Cahours a reconnu, en 1843, que l'essence de *gaultheria procumbens*, appelée aussi *essence de Wintergreen*, est l'éther méthylsalicylique. On l'obtient en distillant l'huile de gaultheria, et recueillant ce qui passe à 223°. C'est un liquide huileux, d'une saveur aromatique. Sa dissolution dans l'eau colore en violet les sels de sesquioxyde de fer. Avec une dissolution bouillante de potasse (**1493**) il donne de l'esprit de bois et du salicylate de potasse $KO, C^{14}H^6O^6$.

M. Cahours reproduit l'essence en chauffant 2 parties d'esprit de bois avec 2 parties d'acide salicylique et une partie d'acide sulfurique.

1512. Amygdaline. — L'amygdaline a été étudiée à propos de l'essence d'amandes amères qu'elle donne sous l'influence d'un ferment soluble, l'*émulsine*.

1513. Coniférine. — On recueille la sève descendante des conifères, on ob-

tient un liquide blanc, laiteux, trouble, contenant un sucre, de l'albumine et de la conférine. On porte de suite à l'ébullition (pour éviter la fermentation), l'albumine se coagule; on filtre le liquide bouillant dans une poche en laine, et on évapore au $\frac{1}{3}$. La conférine cristallise par refroidissement. On presse les cristaux entre des doubles de papier: 1 litre de séve fourni 8 à 10 gr. de conférine sèche.

VANILLINE $C^{10}H^8O^6$. 10 p. de conférine dissoutes dans l'eau chaude sont versées en filet mince dans un mélange chaud de 10 p. de bichromate de potasse, de 13 p. d'acide sulfurique et de 80 p. d'eau. On porte ensuite pendant 3 heures à l'ébullition. En remplaçant le bichromate par le permanganate on opère à plus basse température. La liqueur refroidie est traitée par l'éther qui dissout la vanilline. Les solutions éthérées peuvent être évaporées à $\frac{1}{3}$, puis agitées avec du bisulfite de soude, qui forme avec la vanilline une combinaison soluble dans l'eau, tandis que les impuretés restent dans l'éther. On décompose la combinaison par l'acide sulfurique et on reprend la vanilline par l'éther; on distille, et la vanilline est purifiée par cristallisation dans l'eau.

1514. Lévulose ou sucre incristallisable de fruits ($C^{12}H^{12}O^{12}$).

Le sucre incristallisable existe dans les fruits où la graine est mêlée à la pulpe (Buignet), tels que le raisin, les groseilles; il dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière $[\alpha] = -106^\circ$. Son pouvoir rotatoire diminue rapidement quand la température s'élève. Il n'est plus que -55° à la température de 90° .

La lévulose se prépare à l'aide du sucre interverti (**1443**). Pour cela, on dissout 10^{gr} de sucre interverti et 6^{gr} de chaux éteinte dans 100^{gr} d'eau. Il se forme, quand on agite, une masse pâteuse de glucosate et de lévulosate de chaux. En comprimant cette masse, on en sépare le glucosate de chaux soluble. Il suffit ensuite de traiter le lévulosate de chaux par l'acide oxalique dissous dans l'eau, pour avoir la lévulose, liquide sirupeux insoluble dans l'alcool absolu.

1515. Sucre interverti. — Le sucre interverti est un mélange de glucose et de lévulose à équivalents égaux; il dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière $[\alpha] = -27^\circ$. Il se produit lentement quand on soumet une dissolution de sucre ordinaire dextrogyre à une ébullition prolongée. Les acides énergiques étendus déterminent très rapidement cette transformation à la température de l'ébullition. Les ferments agissent comme les acides étendus.

Le sucre interverti se trouve, à l'exclusion du sucre ordinaire, dans les fruits où la graine est mêlée à la pulpe, tels que les raisins, les figes et les groseilles à maquereau; il existe mêlé avec le sucre ordinaire dans les fruits où la graine est séparée de la pulpe, comme dans la poire, l'abricot, la prune de mirabelle (Buignet).

Il fermente directement au contact de la levûre de la bière.

Le sucre interverti réduit la liqueur cupro-potassique.

On a utilisé la réduction des sels d'argent par le sucre interverti pour argenter le verre (**1108**).

1516. Sucre de lait interverti. — Le sucre de lait intervertit mélange de ces deux galactoses dextrogyres (α et β), traité par l'amalgame de sodium, donne de l'alcool ordinaire, de l'alcool isopropylique un alcool hexylique, ainsi que de la mannite et de la dulcite.

solide, blanc, inodore, et dont la densité est environ 1,6. Il est soluble dans $\frac{1}{2}$ de son poids d'eau froide et en toute proportion dans l'eau bouillante. La dissolution de sucre dévie à droite le plan de polarisation de la lumière $[\alpha] = +73^{\circ},8$; cette dissolution concentrée jusqu'à 37° . Baumé abandonne, par évaporation, dans une étuve à 30° , des prismes obliques à base rhombe (fig. 407) qui constituent le *sucre candi*.

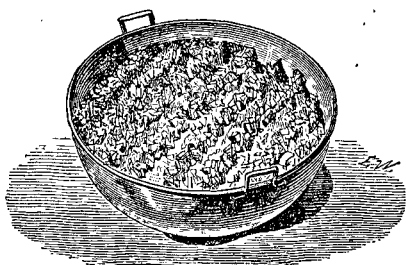
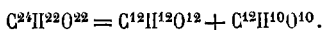


Fig. 407. — Cristallisation du sucre candi.

Le sucre fond vers 160° et donne un liquide épais, transparent, qui, en se refroidissant, se prend en une masse amorphe, vitreuse, connue sous le nom de *sucre d'orge*. Le sucre d'orge perd peu à peu sa transparence et repasse en cristallisant à l'état de sucre ordinaire¹.

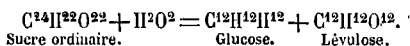
Maintenu longtemps à 160° , il se dédouble en glucose et lévulosane :



1521. Propriétés chimiques. — Chauffé à 220° , le sucre perd quatre équivalents d'eau, et se transforme en un corps brun, le caramel ($C^{24}H^{18}O^{18}$). A une température plus élevée, il se décompose complètement et laisse comme résidu du charbon pur très-léger.

HYDROGÈNE. — Soumis à l'action de l'amalgame de sodium en présence de l'eau, le sucre donne de la mannite.

1521. Action des acides. — Le sucre ordinaire peut être considéré comme résultant de la combinaison d'un équivalent de glucose et d'un équivalent de lévulose, avec élimination de deux équivalents d'eau. En effet, les acides étendus transforment le sucre ordinaire dextrogyre en un mélange à équivalents égaux de glucose et de lévulose, qui dévie à gauche le plan de polarisation, et qu'on appelle *sucre interverti* (1514) :



Cette transformation se fait lentement à froid et rapidement à la température de l'ébullition. L'acide sulfurique est celui de tous les acides qui agit le plus rapidement : il suffit d'ajouter à la dissolution 1 à 2 p. 100 d'acide et de chauffer pendant cinq minutes. Elle se produit encore par une ébullition prolongée de la dissolution de sucre ordinaire : d'où la nécessité de concentrer le sirop de sucre rapidement et à basse température.

Le sucre, maintenu longtemps en ébullition avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendu, brunit et donne de l'acide glucique

¹ Ce phénomène rappelle le passage de l'acide arsénieux vitreux, amorphe, à l'état d'acide arsénieux cristallisé et opaque (246).

$C^{24}H^{18}O^{18}$, puis de l'acide apoglucique $C^{24}H^{15}O^{15}$ (M. Peligot), et enfin des produits analogues à l'acide *ulmique* $C^{96}H^{54}O^{54}$ et à l'*ulmine* $C^{96}H^{28}O^{28}$.

L'acide sulfurique concentré charbonne le sucre et le décompose avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide azotique concentré oxyde le sucre et le transforme en acide oxalique.

Avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique à froid, on obtient la saccharose tétranitrique $C^{24}H^{14}O^{14}$ (AzO^5, H^0)⁴.

1523 Action des bases. — Le sucre ordinaire est moins altérable que la glucose par les alcalis ; il ne noircit pas au contact de la potasse.

Le sucre se dissout en grande quantité dans un lait de chaux, et la liqueur filtrée est incolore et transparente à froid ; elle a une réaction alcaline. Chauffée, elle se trouble et s'épaissit comme de l'empois ; elle redevient fluide par le refroidissement. Le sel qui se précipite à chaud a pour formule $6CaO, C^{24}H^{16}O^{16} + 3H^2O^2$.

Quand on précipite par l'alcool une dissolution de sucrate de chaux, on obtient, suivant qu'il y a ou non excès de chaux, $4CaO, C^{24}H^{18}O^{18} + 4H^2O^2$ ou $2CaO, C^{24}H^{20}O^{20} + H^2O^2$. L'acide carbonique précipite la chaux des sucrales, et met le sucre en liberté.

La baryte en dissolution forme avec le sucre un sucrate de baryte $2BaO, C^{24}H^{20}O^{20} + H^2O^2$.

Le sucre se combine aussi avec le chlorure de sodium.

Il n'a pas d'action réductrice sur la liqueur de Barreswil, tandis que le sucre interverti la réduit (**1515**) ; on utilise cette propriété pour doser le sucre pur, ou mélangé avec de la glucose.

Le sucre ordinaire ne subit pas immédiatement la fermentation ; les ferments fixent d'abord deux équivalents d'eau sur le sucre, qu'ils transforment en sucre interverti susceptible de fermenter.

1524. Extraction du sucre de canne. — Les tiges de la canne à sucre sont soumises à une pression graduée entre des cylindres (*fig.* 408) qui en expriment le jus. On obtient 80 pour 100 du jus. Le ligneux (*bagasse*), qui sort des cylindres, retient environ 20 pour 100 de jus ; il sert comme combustible.

DÉFÉCATION. — Le jus, ou *vesou*, est une dissolution de sucre avec quelques centièmes d'acides et de substances azotées, qui en détermineraient l'altération rapide, si on ne neutralisait immédiatement leur action. Pour cela, on chauffe le jus à 60° dans une première chaudière, avec quelques millièmes de chaux éteinte : cette base, se combinant avec les matières albuminoïdes et colorantes, forme des produits insolubles qui s'élèvent à la surface en écume épaisse. Cette opération constitue la *défécation*.

CONCENTRATION ET CUIRE. — Le jus ainsi clarifié est décoloré par le noir animal, puis concentré dans des chaudières à double fond, où l'on peut raréfier l'air de manière à activer l'évaporation sans trop élever la température. On évite ainsi les pertes qui résulteraient de la transformation d'une grande partie du sucre

⁴ Le sucre apparaît dans les végétaux après la glucose et avant l'amidon ; c'est un produit transitoire, même dans la betterave ; car, après s'être accumulé la première année dans la racine, il l'abandonne pendant la seconde année et passe dans la tige, et de là dans la graine, où il s'emmagasine à l'état d'amidon.

ordinaire en sucre *incristallisable* sous l'influence d'une chaleur prolongée. Le jus est ainsi amené à l'état de sirop, puis cuit *au filet* (une goutte placée entre le pouce et l'index que l'on écarte brusquement, s'étend en un filet de 2° à 5° de long, et remonte vers l'index en forme de crochet); il marque alors 42° B.

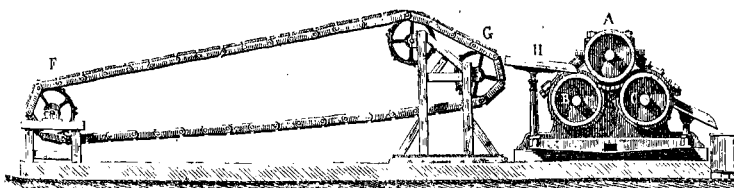


Fig. 408. — Extraction du jus de la canne à sucre.

CRISTALLISATION. — Quand la concentration est suffisante, on met le sirop à cristalliser dans des tonneaux percés de trous qui sont d'abord bouchés. Le sucre se précipite par refroidissement en petits cristaux qui constituent le sucre brut ou *cassonade*. Le liquide qui s'écoule au moment où l'on débouche les ouvertures est décoloré et soumis à de nouvelles cuites et à de nouvelles cristallisations. On retire de cette façon environ les deux tiers du sucre contenu dans le vesou (10 à 12 sur 18 pour 100).

MÉLASSE. — Les portions de sirop qui se refusent à toute nouvelle cristallisation sont connues sous le nom de *mélasses*; on les utilise, aux colonies, pour la fabrication du rhum et d'autres liqueurs. En Europe, les mélasses de canne sont employées par les brasseurs et les fabricants de pain d'épice. La proportion de la mélasse, c'est-à-dire de sucre rendu incristallisable par la cuisson, est d'autant plus petite que l'opération s'est faite à plus basse température. L'extraction du sucre de canne est une des plus grandes sources de richesse des colonies, des Indes et de l'Amérique.

1524. Extraction du sucre de betterave. — La betterave blanche ou betterave de Silésie fournit le jus le plus riche et le plus facile à extraire; elle contient environ 10 pour 100 de son poids de sucre; on en retire 6 p. 100.

Les betteraves, nettoyées et bien lavées, sont soumises à l'action d'un cylindre dévorateur faisant 800 tours par minute, qui les réduit en pulpe.

Cette pulpe, introduite dans des sacs en laine ou en crin, est comprimée à l'aide d'une presse hydraulique (80,000 kilgr.) qui extrait la plus grande partie (80 pour 100) du jus qu'elle contient.

DÉFÉCATION. — Ce jus, plus altérable que le jus de la canne à sucre, est immédiatement soumis à la défécation par la chaux, dans une chaudière à double fond chauffée par la vapeur (fig. 409). On emploie de 4 à 6 kilogr. de chaux par hectolitre de jus, de manière non seulement à saturer les acides malique, pectique, etc., et les matières azotées, mais aussi à former avec le sucre des sucrales de chaux moins altérables que le sucre. On chauffe d'abord à 60°, puis jusqu'à 95°. Il se forme des écumes. Le jus abandonné au repos se clarifie rapidement sur les deux tiers de sa hauteur; on le décante et on soumet le reste du jus trouble à l'action d'un filtre-presse.

CARBONATATION. — Le liquide clair recueilli est soumis, dans une nouvelle chaudière G (fig. 410), à l'action d'un courant d'acide carbonique⁴

⁴ L'acide carbonique est quelquefois obtenu par un courant d'air forcé qui traverse

qui remet le sucre en liberté et forme du carbonate de chaux insoluble.

Il se produit, dans la première partie de l'opération, une mousse abondante qui entraîne le reste des matières étrangères. La mousse cesse ensuite de se produire; on arrête la carbonatation quand presque toute la chaux est saturée. On porte le liquide à 100° par de la vapeur arrivant dans le double fond, de manière à chasser l'acide carbonique dissous. Le liquide trouble est alors décoloré par filtration à travers du noir animal en grains placé dans un filtre Dumont K. Celui-ci est un cylindre en tôle A (fig. 411), ayant à sa partie inférieure un double fond *b, b* recouvert d'une toile métallique sur laquelle repose le noir. A la partie supérieure, une seconde toile est recouverte d'un diaphragme métallique *c, c* percé de trous. Le jus arrive par un robinet à flotteur *r, f*; il se décoloré, se dépouille de l'excès de chaux libre et sort par le robinet *r'*.

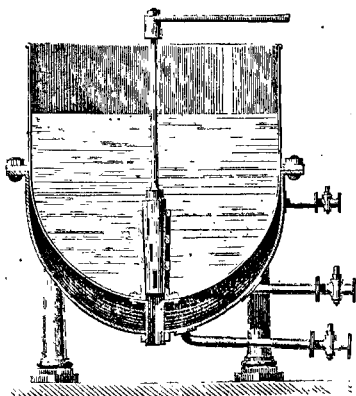


Fig. 409. — Défécation par la chaux.

Remarque. — Comme le jus de betterave s'altère rapidement, il y a perte de sucre cristallisable dans le jus de la betterave que l'on ne peut traiter immédiatement. Pour remédier à cet inconvénient, on ajoute une plus grande quantité de chaux pendant la

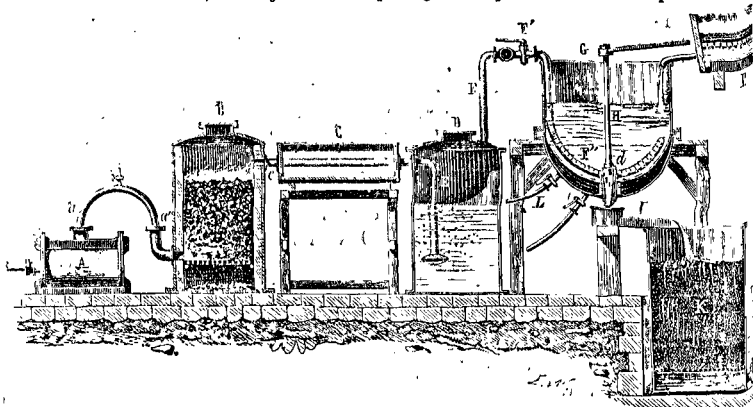


Fig. 410. — Saturation de la chaux par l'acide carbonique (carbonatation).

défécation (M. Kuhlman, M. Rousseau.) Le sucre se transforme alors en sucrate de chaux moins altérable. On remet ensuite le sucre en liberté

le coke incandescent d'un four clos B (fig. 401), se refroidit en C, et se lave en D. Il est fréquemment fourni par un four à chaux qui donne à la fois l'acide carbonique et la chaux dont on a besoin.

en faisant passer dans le sucrate décoloré un courant d'acide carbonique.

1525. Appareils à triple effet. — Au sortir du filtre Dumont,

le jus clarifié est placé dans un réservoir d'où il passe dans l'appareil évaporateur dit *appareil à triple effet* (fig. 412). Celui-ci se compose de trois chaudières A, B, C, où l'on diminue la pression de l'air à 650 millimètres dans la première, à 380 millimètres dans la deuxième et à 110 millimètres dans la troisième, à l'aide des tubes *c*, *b*, *d*. La partie supérieure et la partie inférieure de ces chaudières communiquent par des tubes verticaux traversant un espace dans lequel circule de la vapeur d'eau.

L'appareil étant en pleine activité, la vapeur d'une chaudière arrive par TS dans l'espace clos qui occupe le milieu de la première chaudière A, et ressort par le tube qui va au condenseur. Dans son passage, elle cède de la chaleur aux tubes verticaux remplis de jus, et porte à l'ébullition le liquide qui ne sup-

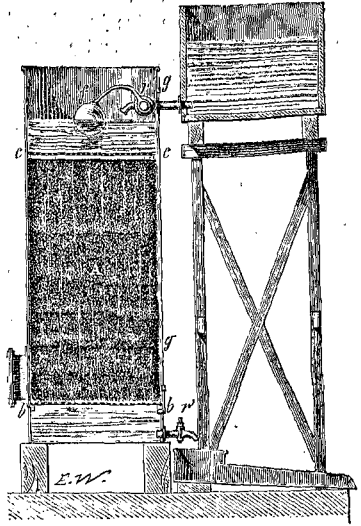


Fig. 412. — Filtre Dumont.

porte qu'une pression de 650 millimètres. La vapeur émise par cette dissolution passe par le vase de sûreté V, y dépose les gouttelettes de liquide qu'elle a pu entraîner, et va dans l'espace annulaire intérieur de la deuxième chaudière; elle en fait bouillir le contenu, qui ne supporte, à sa partie supérieure, qu'une pression de 380 millimètres, et se rend ensuite par *c*, *c* au condenseur. La vapeur d'eau émise par le jus de la deuxième chaudière dépose dans le vase de sûreté V les gouttelettes liquides qu'elle a entraînées, et se rend dans l'espace annulaire contenu dans la troisième chaudière dont elle porte à l'ébullition le liquide qui ne supporte qu'une pression de 110 millimètres; elle se rend ensuite au condenseur par le tube *b*, pendant que la vapeur du liquide de la troisième chaudière s'y rend par *d*, après avoir abandonné les gouttelettes entraînées, qui retournent par *c''* à la troisième chaudière.

Le jus a été concentré par cet appareil à 25° Baumé dans la troisième chaudière; on le fait alors passer, pour le décolorer, dans des filtres à noir, et on le remplace, grâce au tube *l''*, par le jus amené dans la deuxième chaudière à 17° Baumé. Ce jus est lui-même remplacé dans la deuxième chaudière, grâce au tube *l''*, par le jus amené dans la première à 10° Baumé. Cette dernière chaudière reçoit enfin du réservoir R le jus nouveau marquant 4° à 6°.

1526. Cuite en grains. — Le sirop marquant 25° Baumé est filtré et conduit dans un réservoir d'où il passe dans une chaudière A (fig. 413), où il subit la cuite de la cristallisation. C'est une chaudière en tôle de 7 à 8 millimètres d'épaisseur, contenant trois serpentins *b*, *c*, *d*, dans lesquels pourra circuler de la vapeur d'eau allant de la chaudière au condenseur. La partie supé-

ricure de la chaudière communique par *h* avec un condenseur où l'on fait le vide à l'aide d'une pompe et par l'injection d'eau froide ; les gouttelettes entraînées se réunissent dans l'espace annulaire et retournent à la chaudière.

On remplit la chaudière jusqu'aux lunettes en faisant monter le sirop par le tube à robinet *R* ; on chauffe ensuite par la vapeur passant par *b, c* d'abord, puis par *d* quand le niveau s'abaisse. Quand le sirop est cuit *au filet*, on aspire

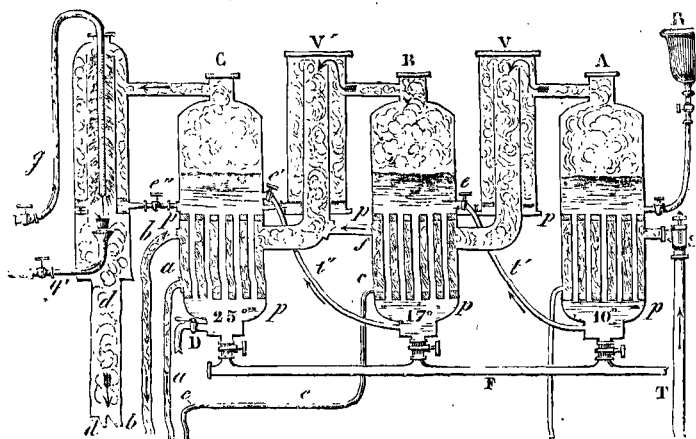


Fig. 412. — Concentration du sirop dans l'appareil à triple effet.

du jus par le robinet *R*, d'abord lentement, pour continuer à concentrer, malgré l'arrivée de nouveau jus. Au bout de vingt-cinq minutes, on voit par les lunettes *l* de petits grains cristallins ; ils grossissent peu à peu, bien que l'aspiration du jus devienne plus rapide. Quand la chaudière est assez pleine, on cesse l'aspiration, on fait un vide plus avancé et on continue l'ébullition. La cuite est terminée quand un peu de sirop plongé dans l'eau froide se prend en masse dure. On laisse alors rentrer l'air, et, en ouvrant la soupape inférieure *S*, on fait tomber la masse dans un réservoir où elle séjourne douze heures. On la débarrasse du sirop resté liquide en la plaçant dans une turbine, cylindre en toile métallique, animé d'un mouvement de rotation rapide autour de son axe. La force centrifuge fait écouler le liquide par les ouvertures des parois latérales. Les grains ainsi desséchés sont blancs et bien cristallisés. Les sirops d'égouttage, décolorés et soumis à de nouvelles cuites, donnent des sucres de second et de troisième jet. La partie qui ne cristallise plus constitue la *mélasse*.

Les sucres de deuxième ou de troisième jet, ainsi que les sucres bruts des colonies, ne sont pas en général livrés à la consommation ; ils sont imprégnés de matières étrangères qui les feraient fermenter ; pour les purifier et leur donner un aspect plus agréable, on les soumet au *raffinage*.

Dans ces dernières années, on est arrivé à produire des sucres de premier jet, assez blancs pour être livrés immédiatement à la consommation, sans subir l'opération du raffinage.

1527. Raffinage. — Pour avoir avec le sucre de deuxième et troisième jet du sucre parfaitement blanc, il faut le soumettre au *raffinage*. Cette opération consiste à dissoudre à chaud le sucre de canne, le sucre de betterave ou un mélange de ces deux sucres, dans 50 pour 100 de leur poids d'eau. Une fois

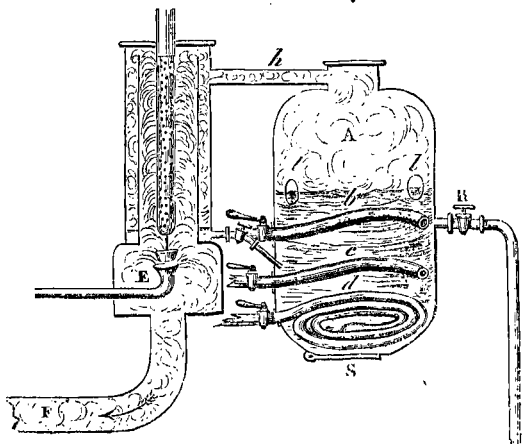


Fig. 415. — Chaudière pour la cuite en grains.

La dissolution effectuée, on clarifie la liqueur en y ajoutant 5 pour 100 de noir animal en poudre et 1/2 pour 100 de sang de bœuf. Le noir animal contribue à décolorer ; le sang, en se coagulant, entraîne toutes les matières en suspension et les amène à la surface sous forme d'écumes que l'on enlève facilement. Le liquide éclairci est ensuite filtré à travers les filtres Taylor (fig. 414), sacs en coton plucheux, disposés dans une grande cuve où la filtration se fait de dehors en dedans. La liqueur filtrée est ensuite passée au noir dans les filtres Dumont, puis soumise à la cuite jusqu'à ce qu'elle marque 42° ou 43° Baumé. Comme la température de 65° à 70°, à laquelle s'est faite la cuite, n'est pas la plus favorable pour une bonne cristallisation, on fait couler les sirops dans une chaudière à double fond (*réchauffoir*), où on élève la température du sucre à 80°, et, quand il est prêt à cristalliser, on le verse dans les formes coniques (fig. 415) reposant sur leur pointe que l'on a percée d'un trou préalablement bouché par un tampon de linge. Toutes ces formes sont disposées dans un atelier où la température est de 25°.

TERRAGE. — Au bout de deux jours, on enlève le tampon pour laisser égoutter le sirop, et on procède au *terrage*. Pour cela, on recouvre la base du pain de sucre avec une bouillie d'argile blanche, dont l'eau, filtrant à travers la masse, entraîne le sirop coloré qui s'écoule au dehors. Deux terrages suffisent pour rendre le sucre parfaitement blanc.

CLAIRÇAGE. — On remplace souvent le terrage par le clairçage, qui consiste à verser, sur la partie supérieure du pain, de la *clairce* ou sirop de sucre saturé qui, ne pouvant plus dissoudre de sucre, entraîne les matières étrangères.

Les sirops écoulés dans le raffinage sont soumis à de nouvelles cuites ; ils donnent des sucres de qualité secondaire et enfin de la mélasse.

1528. Traitement des mélasses. — M. Dubrunfaut a perfectionné la fabrication du sucre en indiquant deux procédés pour extraire le sucre des mélasses qui ne cristallisent plus, quoiqu'elles retiennent 48 à 50 pour 100 de sucre cristallisable.

1° PAR LA BARYTE. — La mélasse, étendue d'eau, est portée à l'ébullition avec un excès de baryte. Il se forme du *sucrate de baryte* qui cristallise. En décan-

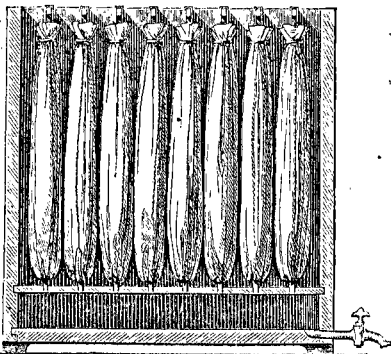


Fig. 414. — Filtre Taylor.

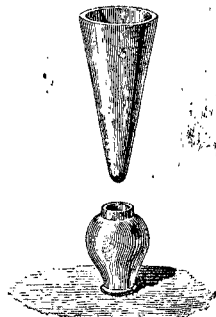


Fig. 415. — Forme.

tant, on sépare toutes les matières étrangères; on lave le *sucrate de baryte* à l'eau froide et on le décompose ensuite par l'acide carbonique, qui remet le sucre en liberté. Le liquide filtré, clarifié et décoloré, est soumis à la cuisson; on peut retirer ainsi les $\frac{9}{10}$ du sucre contenu dans les mélasses.

2° PAR ENDOSMOSE. — La présence de grandes quantités de matières salines, concentrées dans les mélasses, s'oppose à la cristallisation du sucre qu'elles contiennent; M. Dubrunfaut se débarrasse de ces sels en plaçant dans des réservoirs plats de la mélasse et de l'eau pure séparées par un diaphragme en papier parchemin. Les sels traversent la cloison poreuse beaucoup plus vite que le sucre: aussi, après avoir eu d'un côté 4 parties de sucre pour 1 partie de sel, on aura bientôt de l'autre côté 4 parties de sel pour une partie de sucre. La mélasse, débarrassée de la plus grande partie du sel, fournit de nouvelles quantités de sucre.

Les eaux riches en sels de potasse peuvent servir à la transformation de l'azotate de soude en azotate de potasse (673).

REMARQUE. — On ne traite les mélasses pour en tirer le sucre que lorsque ce corps est à un prix élevé. Le plus souvent, on les fait fermenter et on en retire, par distillation, de l'alcool. Le résidu de la distillation (vinasse) (663) fournit des composés méthyliques, des ammoniacques et des sels de potasse⁴.

⁴ En 1867, il y avait en France, dans les départements du Nord, du Pas-de-Calais, de l'Aisne, de la Somme et de l'Oise, 110,000 hectares cultivés en betteraves, produisant 4,400,000,000 kilogr. de betteraves donnant 220,000,000 kilogr. de sucre, 500,000 hectolitres d'alcool et 1,000,000 kilogr. de sels de potasse. Cette culture donnait 900,000,000 kilogr. de pulpe, suffisante pour nourrir toute l'année 53,000 bœufs de 600 kilogr. ou 530,000 montons, c'est-à-dire 60,000 kilogr. de viande nette, et la fumure de 12,000 hectares de terre. (Rapport de M. B. Dureau, 1867.)

Les départements qui cultivent la betterave sont ceux qui fournissent le plus de

1529. Extraction du sucre de palmier. — Aux Indes, le sucre de palmier s'extrait en faisant des incisions au dattier sauvage; le jus s'en écoule; il est recueilli dans des baquets et concentré sur place dans des chaudières jusqu'à consistance de sirop, puis mis à cristalliser dans des paniers d'osier dont le fond en terre poreuse laisse échapper la mélasse.

Toutes les tentatives faites pour introduire des procédés perfectionnés ont échoué devant la concurrence faite par les Indiens, grâce au bon marché fabuleux de la main-d'œuvre, à la division du travail, et au bas prix des appareils rustiques employés.

1530. Extraction du sucre d'érable. — On extrait le sucre de l'érable à sucre, au Canada et dans l'Amérique du Nord. Pour cela, dans le courant de février ou dans les premiers jours de mars, au moment où la sève est en mouvement, bien que le froid soit encore rigoureux, on se transporte avec quelques carrières, des tuyaux de sureau, des seaux, des moules et deux ou trois chaudières de 60 à 70 litres, dans un camp central; on perfore l'érable obliquement de bas en haut à 35 ou 40 centimètres du sol. On reçoit la sève jour par jour, on la concentre dans des chaudières, et on coule le sirop dans des moules. Ce sucre, ainsi que la mélasse, qui a très-bon goût, est consommé tant au Canada qu'aux États-Unis.

La consommation du sucre est annuellement aux États-Unis de 41 kilogr. par tête, elle est de 19 kilogr. dans la Grande-Bretagne, de 7 kilogr. en France et en Hollande, de 5 kilogr. en Allemagne, de 4^h,5 en Italie et en Espagne, et moindre dans les autres pays.

POLYGLUCOSIDES AVEC DÉSHYDRATATION.

DEXTRINE (C²⁴H²⁰O²⁰)

1531. Préparation. — La dextrine résulte de la transformation de l'amidon. 1° On peut l'obtenir en chauffant l'amidon sec à 210°, ou en faisant arriver de la vapeur d'eau dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique et tenant de l'amidon en suspension. Il faut arrêter l'opération quand la liqueur refroidie ne se colore plus en *bleu* par l'iode; une action prolongée transformerait la dextrine en glucose (**1438** 1°).

2° On prépare ordinairement de la dextrine par le procédé suivant, dû à M. Payen : 1000 kilogrammes de fécule sont mouillés avec 500 kilogrammes d'eau, à laquelle on a préalablement ajouté 2 kilogrammes d'acide azotique ordinaire. La masse séchée d'abord à l'air est ensuite déposée en couches minces dans une étuve à 100° (*fig.* 416). La transformation est à peu près achevée au bout d'une heure et demie.

3° L'orge germé, mis en suspension avec de l'amidon dans de l'eau portée d'abord à 30°, puis à environ 70° par un courant de vapeur d'eau arrivant dans le double fond *c* (*fig.* 404), détermine la transformation de l'amidon en dextrine. Quand la solution d'iode donne à la liqueur une coloration vineuse, on arrête la transformation en portant la température à 100° par un courant de vapeur arrivant directement

viande et le plus de blé; ce sont ceux qui contribuent le plus largement à l'alimenta-

en a. Une action plus prolongée transformerait la dextrine en glucose.

1532. Propriétés. — La dextrine est solide, blanc-jaunâtre, soluble dans l'eau, avec laquelle elle forme une matière agglutinante analogue à

la gomme. Elle doit son nom à la propriété qu'elle a de dévier à droite le plan de polarisation de la lumière $[\alpha] = +138^{\circ},7$.

Elle donne avec l'iode une faible coloration rouge-fauve. Elle est soluble dans l'alcool faible, mais insoluble dans l'alcool concentré, ce qui permet de la purifier et de la séparer de la glucose, qui est plus soluble.

ACTION DES ACIDES. — Chauffée avec l'acide azotique étendu,

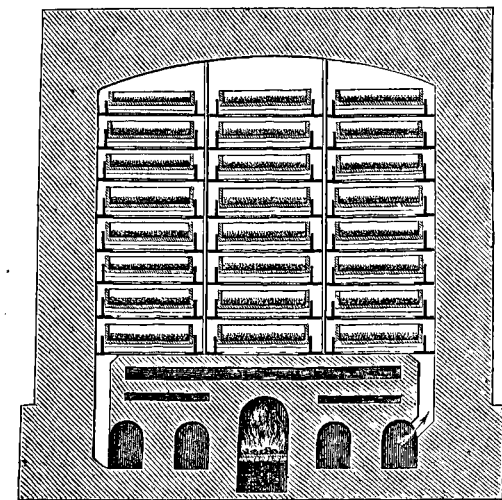
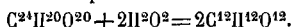


Fig. 416. — Étuve à air chaud pour la fabrication de la dextrine.

la dextrine donne de l'acide oxalique sans acide mucique. Avec l'acide sulfurique étendu, la dextrine prend de l'eau et se transforme en glucose :



Elle se distingue des gommes en ce qu'elle ne précipite pas par le sous-acétate de plomb. Quelques gouttes de sulfate de cuivre, versées dans une dissolution de dextrine, donnent une liqueur foncée qui se trouble sous l'influence de la chaleur par la production de sous-oxyde de cuivre; il ne se produit rien de semblable avec les gommes.

1533. Usages. — La dextrine remplace la gomme arabique pour encoller les papiers, apprêter les tissus, épaissir les mordants. On l'utilise en chirurgie pour préparer les bandages destinés à maintenir les membres fracturés; ces bandages acquièrent pendant la dessiccation une très-grande solidité.

1534. Glycogène. — M. Claude Bernard a, en 1856, retiré du foie une substance qu'il a appelée *glycogène* et dont il a démontré l'existence dans le placenta des mammifères et dans la membrane vitelline des oiseaux. Elle présente les propriétés de la fécule, mais se colore en brun rouge sous l'influence de l'iode. Pour l'obtenir, on fait une décoction concentrée de foie préalablement coupé en petits morceaux et jeté dans

l'eau bouillante. On filtre, ce qui donne une liqueur opaline; puis, après refroidissement, on y ajoute une grande quantité d'alcool ou d'acide acétique cristallisable.

C'est une poudre blanche, amorphe, formant avec l'eau froide une liqueur opaline. Le glycogène est soluble dans l'eau bouillante et dévie à droite le plan de polarisation. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se convertit en glucose par l'action des acides à l'ébullition; il se transforme de même en glucose dans le foie sous l'influence d'une substance analogue au suc pancréatique.

1535. Gommés. — Les gommés sont des substances ayant même composition que la dextrine et que l'on trouve abondamment dans le règne végétal. En se dissolvant dans l'eau, elles lui donnent une consistance mucilagineuse. Traitées par l'acide azotique, elles produisent de l'acide oxalique et de l'acide mucique. Elles sont précipitées par l'acétate tribasique de plomb. On distingue plusieurs espèces de gommés.

1° GOMME ARABIQUE. — Cette gomme coule en Arabie de certains acacias; elle est soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool. M. Fremy la regarde comme formée par un acide *gummique* uni à la potasse et à la chaux. Elle dévie à gauche le plan de polarisation. La gomme du Sénégal est identique à la gomme arabe.

Les gummés solubles de potasse ou de chaux, chauffés à 150°, se transforment en métagummés insolubles dans l'eau froide, mais qui, par une ébullition prolongée avec l'eau, se transforment de nouveau en gummés solubles. La *gomme de pays*, que sécrètent les pruniers, les abricotiers, les cerisiers, etc., d'Europe, est un mélange de gummés solubles et de métagummés insolubles (M. Fremy).

2° GOMME ADRAGANTE. GOMME DE BASSORA. — Ces gommés, excrétées par diverses plantes de la Perse et de l'Asie Mineure, sont insolubles dans l'eau; elles se gonflent au contact de ce liquide, surtout sous l'influence de la chaleur, et forment avec lui des gelées transparentes.

Les gommés maintenues à l'ébullition avec les acides étendus se transforment en glucose dextrogyre.

1536. Mucilages. — Les mucilages existent dans la graine de lin, dans la racine de la guimauve, sous forme de matières gommeuses, les unes solubles, les autres insolubles; on les extrait en les faisant bouillir avec de l'eau. On les emploie comme émoullients; ils possèdent la composition des gommés.

1537. Principes pectiques. — **PECTINE.** — Le suc des fruits mûrs, comme les poires, et celui de certaines racines, comme les carottes, contiennent un principe que M. Braconnot a appelé *pectine*. On l'en précipite par l'action de l'alcool absolu, après avoir enlevé la chaux par l'acide oxalique et les matières albuminoïdes par le tannin.

La pectine se dissout dans l'eau en formant une dissolution épaisse.

1538. Acide pectique. — Mise en ébullition avec du carbonate de soude, la pectine se change en *acide pectique*, que l'acide chlorhydrique précipite en gelée insoluble dans l'eau et l'alcool.

1539. Acides parapectique et métapectique. — Une longue ébullition avec l'eau transforme l'acide pectique en acides parapectique et métapectique solubles.

Les sucs des fruits qui se prennent en gelée doivent cette propriété à ce que,

sous l'influence de la *pectase* (principe que renferment aussi les fruits), la pectine qu'ils contenaient s'est transformée en acide pectique gélatineux.

Les principes pectiques constituent la matière jaune qui adhère à la cellulose dans les fils bruts du lin ; ils y sont très-abondants (15 à 56 p. 100). Ce sont eux que les alcalis dissolvent dans le blanchiment. L'action oxydante des hypochlorites décolore seulement une matière colorante grise qui s'est développée dans le rouissage (M. J. Kolb).

MATIÈRE AMYLACÉE C⁵⁶H¹⁰⁰O⁵⁰.

1540. État naturel. — La matière amylicée se trouve à l'intérieur des cellules, dans les organes les plus divers des végétaux. Elle est très-abondante dans les graines de céréales (blé, orge, maïs, riz) et des légumineuses (haricots : pois, fèves, lentilles), dans les tubercules de la pomme de terre, de la patate, de l'arrow-root, dans les fruits du chêne, du châtaignier, du marronnier, dans les racines de rhubarbe, de carotte, de manioc, de jalap, etc. On désigne plus spécialement par le nom d'*amidon* la matière amylicée tirée des céréales, et par celui de *fécule* celle qu'on extrait de la pomme de terre.

1541. Propriétés physiques. — La matière amylicée est une poudre blanche composée de grains ovoïdes irréguliers. Ces grains sont formés de couches concentriques qui se sont solidifiées successivement de l'extérieur à l'intérieur : aussi les couches extérieures, plus anciennes, sont-elles les plus fortement agrégées. Elles présentent au centre une cavité vide que l'on aperçoit comme une tache sous le microscope et que l'on appelle le *hile*. On peut mettre en évidence cette constitution dans le grain de fécule du canna discolor, en le mettant en contact avec de l'eau chaude qui le gonfle d'abord, puis le brise, de manière à en déchirer et à en rendre visibles les diverses couches concentriques (*fig. 417*).

Les dimensions des globules varient avec la nature de la plante qui les a fournis. Ainsi les grains de fécule de pommes de terre (*fig. 419*) ont de 0^{mm},140 à 0^{mm},185 de diamètre, tandis que les grains de l'amidon du blé (*fig. 418*) n'ont que 0^{mm},050 de diamètre. Les féculs des légumineuses ont des dimensions intermédiaires entre ces deux limites ; l'amidon du maïs et celui du millet ont de plus petites dimensions ; celui du *chenopodium quina* n'a que 0^{mm},002. Cette différence dans les dimensions des granules permet de reconnaître au microscope le mélange de ces différentes farines.

L'amidon est insoluble dans l'eau froide, ainsi que dans l'alcool et dans l'éther ; il absorbe, au contact de l'air, environ 68 p. 100 d'eau.

1542. Action de la chaleur. — La matière amylicée, maintenue longtemps à 100°, se transforme en *amidon soluble* (Maschke).

AMIDON SOLUBLE. — L'amidon soluble est précipité de sa solution aqueuse par l'alcool absolu ; c'est une poudre blanche, soluble dans l'eau froide, bleuissant par l'iode.

Dextrine. — Aux températures qui doivent être de 160 à 200°, suivant son état d'hydratation, l'amidon se transforme en une substance isomérique, soluble dans l'eau et déviant à droite le plan de polarisation de la lumière, ce qui lui a valu le nom de *dextrine* (1531). Une température plus élevée donnerait les mêmes produits qu'avec la cellulose.

1543. Action de l'eau. — L'eau à 70° ou 80° gonfle, sans les dissoudre, les grains d'amidon, qui acquièrent un volume environ 50 fois



Fig. 417. — Fécule du canna discolor.

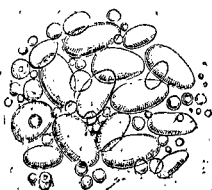


Fig. 418. — Grains d'amidon.

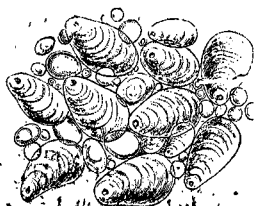


Fig. 419. — Grains de fécule.

plus considérable. L'amidon chauffé avec 200 fois son poids d'eau à 80° donne une masse gélatineuse, appelée *empois*, formée par les grains gonflés; en contact les uns avec les autres.

L'amidon délayé à chaud dans une grande quantité d'eau et jeté sur un filtre donne une liqueur trouble contenant en suspension les débris des couches concentriques. Ces débris sont assez ténus pour passer à travers le filtre, mais ils ne peuvent pénétrer dans les radicules des jacinthes.

L'amidon, l'empois d'amidon et la liqueur contenant les débris d'amidon en suspension, se colorent en bleu intense par de petites quantités d'iode; on obtient ainsi une matière bleue appelée *iodure d'amidon*, dont la composition est $C^{60}H^{50}O^{10}I_6$, d'après M. Bondonneau. La liqueur colorée en bleu par l'iode perd sa coloration, si on la porte à 100°; mais la coloration reparait par refroidissement, si on l'a chauffée quelques instants seulement.

L'amidon maintenu longtemps dans l'eau bouillante se transforme d'abord en amidon soluble, puis peu à peu en dextrine.

1544. Action des alcalis. — La potasse détermine à froid la formation rapide de l'empois; à chaud, il se fait de l'amidon soluble, puis de la dextrine. Les transformations de l'amidon sont faciles à suivre par la coloration que produit l'iode, coloration qui du bleu passe au violet, au rouge, au rose, pour disparaître enfin complètement.

1545. Action des acides. — Chauffé avec des acides étendus, l'amidon se transforme en dextrine, qui, s'emparant de 2 équivalents d'eau, donne de la glucose¹.

¹ M. Musculus a essayé de reproduire la dextrine en partant de la glucose. Pour cela, il traite cette dernière par l'acide sulfurique concentré. Il ajoute ensuite de l'alcool

la formule $C^{12}H^{10}O^{10} + 2H^{2}O^{2}$; elle est vendue sous le nom de fécule sèche. Pour l'avoir tout à fait exempte d'eau, il faut la dessécher dans le vide à 125°.

Exposée à l'air, elle reprend rapidement de l'eau.

Dans l'industrie, le râpage s'effectue à l'aide de cylindres armés de lames de scie parallèles à l'axe. Des brosses agitant continuellement la pulpe sur les tamis déterminent la séparation rapide de la fécule. Celle-ci se purifie en passant à travers plusieurs tamis de plus en plus fins, qui retiennent les derniers débris du tissu cellulaire¹.

1548. Extraction de l'amidon. — Le blé contient de l'amidon avec du sucre et une matière azotée appelée *gluten*. L'extraction de l'amidon du blé peut se faire par deux procédés différents.



Fig. 420. — Extraction de la fécule de pomme de terre.

1° PROCÉDÉ PAR FERMENTATION. — Il est fondé sur ce

que l'amidon n'est pas altéré dans les conditions où les autres matières organiques du blé s'altèrent rapidement. On délaye la farine dans 4 ou 5 fois son poids d'eau à laquelle on ajoute des eaux *sures* provenant d'opérations antérieures. Au bout de peu de temps, plusieurs fermentations se développent : une partie du sucre contenu dans le grain se transforme en alcool, puis en acide acétique ; une autre partie se transforme en acide lactique. Le gluten subit une décomposition putride ; il se dégage de l'ammoniaque, de l'acide sulfhydrique, de l'acide carbonique et des produits infects. L'amidon inaltéré se dépose au fond des cuves. On le lave sur des tamis et on le sèche, d'abord à l'air froid, puis à l'air chaud.

¹ Les pulpes, résidus solides de l'opération, forment 15 pour 100 du poids des tubercules ; ils renferment 5 pour 100 de matière sèche, dont 3 pour 100 de fécule ; ils servent à la nourriture des bestiaux. Les eaux qui sortent de la féculerie sont roussees et inodores, mais elles fermentent au bout de peu de temps ; elles donnent par l'agitation une mousse blanche. Envoyées directement dans les cours d'eau, elles y font périr les herbes aquatiques et tous les mollusques ; elles déterminent le dépôt sur la rive de matières blanchâtres, et répandent l'odeur d'acide sulfhydrique. Pour faire disparaître ces inconvénients, il faut aérer ces eaux en les faisant couler sur un terrain bien drainé ; l'eau de drainage peut ensuite être envoyée dans la rivière, elle n'a aucune action sur les végétaux ni sur les mollusques.

Ce procédé a l'inconvénient de produire des émanations fétides et insalubres. Il ne s'applique guère qu'aux farines avariées. Si on l'emploie pour de bonnes farines, il a le désavantage de faire perdre le gluten qui a une grande valeur.

2° PROCÉDÉ PAR LAVAGE. — Pour extraire l'amidon des bonnes farines,

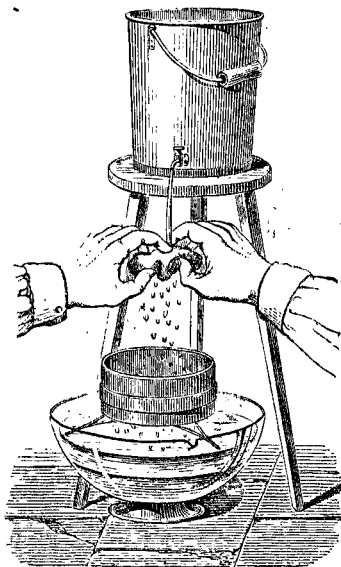


Fig. 421. — Extraction de l'amidon de la farine.

on délaye celles-ci avec un peu d'eau, de manière à former une pâte que l'on soumet au bout d'une heure à l'action d'un mince filet d'eau; en la malaxant continuellement (fig. 421) au-dessus d'un tamis. L'eau entraîne les grains d'amidon et passe laiteuse à travers le tamis; le gluten reste dans la main sous forme d'une masse grise plastique. L'amidon se dépose au fond de la cuve ¹.

Dans l'industrie, la pâte est pétrie par un cylindre de bois cannelé (fig. 422) dans une auge demi-cylindrique appelée amidonnière; un filet d'eau entraîne l'amidon, le gluten reste dans l'amidonnière. L'amidon obtenu est débarrassé des traces de gluten entraînées par une fermentation déterminée à l'aide d'une petite quantité d'eau *sure*. L'amidon purifié est mis à égoutter sur une aire en plâtre, puis desséché dans une étuve

où la masse se divise en prismes irréguliers (*amidon en aiguilles*) par suite du retrait qu'elle éprouve en se desséchant.

Ce procédé mécanique est moins long et moins insalubre que le procédé par trempage et par fermentation; il a de plus l'avantage d'être plus productif, puisqu'il permet d'obtenir 50 kilogr. de froment de bonne qualité, il permet d'obtenir 50 kilogr. d'amidon et 20 à 25 kilogr. de gluten frais

¹ ANALYSE IMMÉDIATE DE LA FARINE. — L'extraction de l'amidon du blé nous fournit un exemple d'analyse immédiate.

1° Le liquide laiteux qui laisse déposer l'amidon retient en dissolution de l'albumine, du sucre et des sels minéraux.

2° Le gluten qui est resté dans la main, mis à bouillir avec de l'alcool, laisse un résidu grisâtre que M. Dumas a appelé la *fibrine végétale*; l'alcool a dissous plusieurs substances dont l'une se dépose par refroidissement, c'est la *caséine végétale*. En évaporant l'alcool, on obtient un composé analogue à l'albumine (c'est la *glutine*), et une matière grasse analogue au beurre.

La présence de ces diverses substances dans la farine du blé explique les propriétés essentiellement nutritives des céréales. La présence de composés analogues dans les grains des légumineuses en fait des aliments importants.

tandis que l'ancien procédé ne fournit que 35 à 40 kilogr. d'amidon et entraîne la perte totale du gluten. Malheureusement, le procédé mécanique ne s'applique qu'aux blés de bonne qualité, attendu qu'avec les blés avariés la séparation du gluten est impossible, ce principe ayant perdu ses propriétés élastiques agglutinatives, ce qui fait qu'il est entraîné avec l'amidon en petits grains isolés.

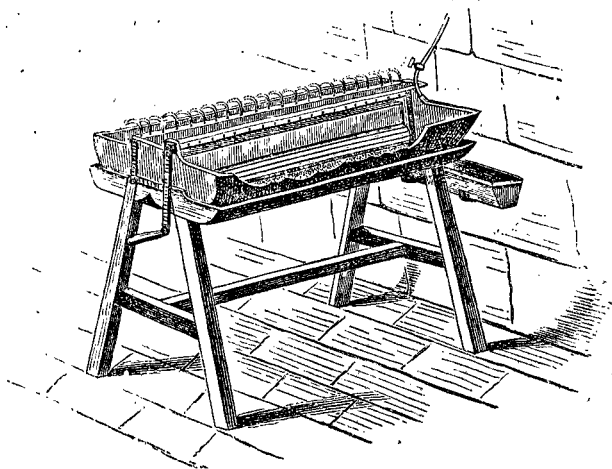


Fig. 422. — Extraction industrielle de l'amidon (E. Martin).

1549. Farines. — La farine est le produit de la mouture des grains, débarrassés par un tamisage de la partie corticale (*son*). La farine pure est d'un blanc mat; elle est douce au toucher et forme, avec l'eau, une pâte liante.

Elle contient, outre l'amidon, du gluten, mélange de fibrine végétale, de caséine végétale et de glutine (1548, note). Ces trois substances, qui jouent un rôle dans la nutrition des animaux, font du pain l'aliment par excellence.

La farine contient encore des matières sucrées, des matières grasses et des substances minérales : phosphate de chaux, sels de potasse et de soude, silice.

1550. Gluten. — Le gluten s'obtient (1548, 2°) en malaxant sous un mince filet d'eau la pâte formée avec de la farine. C'est une substance éminemment plastique, qui joue un rôle important dans la panification. C'est elle qui donne à la pâte son élasticité et lui permet de lever.

A l'air humide, le gluten se gonfle, se ramollit et se putréfie; c'est à cette altérabilité que sont dues les altérations de la farine; l'amidon n'éprouve aucun changement dans les mêmes conditions.

Soumis à l'action prolongée de l'acide sulfurique, le gluten donne de la *leucine*, de la *tyrosine* et de l'*acide glutamique*.

Le gluten, principe nutritif de la farine, est utilisé soit directement (*gluten granulé*), soit mêlé à des farines employées à la confection du vermicelle, des pâtes d'Italie, du macaroni, etc.

1551. Panification. — La panification se rattache à la fermentation alcoolique; elle comprend trois opérations : pétrir, faire lever, faire cuire.

Pour faire le pain, on forme une pâte avec de la farine délayée avec 60 pour 100 d'eau, du sel et du *levain*¹ ou de la levûre de bière. Cette pâte est soumise au pétrissage, qui la rend homogène et y fait pénétrer de l'air; elle est ensuite divisée en pains, et abandonnée à la fermentation dans le voisinage du four. La glucose qui existe dans la farine, et celle qui se forme aux dépens de l'amidon pendant l'opération, se transforment en alcool et en acide carbonique qui soulève la pâte, la rend légère et spongieuse. Les globules d'amidon éclatent sous l'influence de la chaleur et de l'humidité, ils deviennent ainsi plus facilement assimilables. La pâte levée est soumise à la cuisson dans des fours à voûte basse, dont on a échauffé les parois en brûlant sur la sole un peu de bois léger. Après avoir enlevé la braise et nettoyé la sole, on introduit les pains et on ferme le four : sous l'influence de la chaleur, la pâte augmente de volume, grâce à la dilatation de l'acide carbonique; sa surface extérieure se durcit, se caramélise en même temps qu'elle s'enrichit en principes solubles. Au bout d'une demi-heure environ, le pain peut être défourné et livré à la consommation. 100 kilogr. de farine donnent à peu près 135 kilogr. de pain.

1552. Inuline. — On extrait des *topinambours*, des tubercules de *dahlia*, des *bulbes de colchique* et des racines de l'*aunée* (*Inula-Helenium*), une fécule qui jouit de propriétés analogues à celles de la fécule de pommes de terre et qui en a la composition; cependant elle ne se colore pas en bleu par l'iode, qui lui communique une légère teinte brune.

Elle est soluble dans l'eau bouillante et dévie à gauche le plan de polarisation $[\alpha] = -36^{\circ},56$. Une longue ébullition avec l'eau ou les acides étendus la transforme en *lévulose*. Elle se combine avec les alcalins.

CELLULOSE $C^6H^{10}O^{10}$

1553. État naturel. Extraction. — On donne le nom de cellulose à la matière qui constitue les parois des jeunes cellules de tous les végétaux (*fig. 423*). Cette substance d'abord diaphane s'épaissit peu à peu quand la plante se développe. Parmi les diverses matières qui sont venues augmenter l'épaisseur de la paroi et lui donner de la rigidité se trouvent : la matière incrustante, des matières azotées, des principes pectiques et enfin les matières colorantes et diverses substances minérales. L'ensemble de ces substances constitue les fibres ligneuses ou le bois.

La cellulose est à peu près pure dans la moelle de sureau, dans le coton, dans le papier, le vieux linge, et toutes les fibres végétales qui ont subi de nombreux lavages. Pour l'obtenir tout à fait pure, on fait bouillir ces substances avec une dissolution étendue de potasse caustique; on les traite ensuite successivement par le chlore, l'acide acétique, l'alcool, l'éther et l'eau.

La cellulose existe aussi dans le tissu tégumentaire des vers à soie.

La cellulose constitue les fibres végétales et tout le squelette des plantes; c'est avec elle que l'on fabrique les tissus de chanvre, de

¹ Le levain est de la pâte levée provenant d'une opération précédente.

lin et de coton, ainsi que le papier, le parchemin végétal et le coton-poudre.

1554. Propriétés. — La cellulose est une substance blanche, solide, douce au toucher, dont la densité est comprise entre 1,25 et 1,45. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les huiles fixes ou volatiles.

Elle se dissout dans le réactif de Schweitzer, que l'on obtient en dissolvant l'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque (1050). Si on neutralise par un acide cette liqueur saturée de cellulose, celle-ci se précipite en flocons gélatineux constituant la cellulose amorphe, douée des propriétés chimiques de la cellulose primitive, mais plus facilement altérable.

La chaleur décompose la cellulose, donne des gaz inflammables, de l'acide acétique, de l'esprit de bois, des goudrons, et un résidu de charbon.

Les acides et les alcalis étendus sont sans action à froid sur la cellulose; à chaud ils agissent comme le font à froid les acides concentrés.

1555. Acide sulfurique. — Quand cet acide concentré et froid agit pendant quelques secondes seulement sur la cellulose, il la transforme en amidon, colorable en bleu par l'iode, tandis que la cellulose non transformée ne bleuit pas.

Pour le constater, on humecte d'une dissolution d'iodure de potassium une feuille de papier Berzelius, on la laisse sécher, puis on la passe rapidement dans une cuvette de porcelaine pleine d'acide sulfurique concentré. En lavant immédiatement cette feuille, on voit apparaître la belle coloration bleu indigo que l'iode donne à l'amidon. Ce caractère, signalé pour la première fois par Payen, est mis à profit par les micrographes pour reconnaître sur le porte-objet du microscope la cellulose contenue dans les organes qu'ils examinent.

1556. Parchemin végétal. — Le papier trempé dans l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, puis lavé dans une eau légèrement ammoniacale, et séché, acquiert une grande cohésion; il est translucide, et ressemble au parchemin; de là son nom de parchemin végétal, ou de papier parchemin. Il a servi dans les expériences de Graham sur la dialyse, et est employé par M. Dubrunfaut pour séparer le sucre des sels avec lesquels il est mélangé dans les mélasses.

1557. Sucre de chiffons. — L'acide sulfurique concentré transforme lentement à froid la cellulose en *dextrine* soluble dans l'eau. Une action plus prolongée transforme la dextrine en *glucose*.

Pour faire l'expérience, on traite 100 parties de charpie par 140 parties d'acide sulfurique concentré; on les triture dans un mortier de verre. La matière noircit, devient gommeuse et soluble dans l'eau: c'est la dextrine. Si, après avoir étendu d'eau, on fait bouillir pendant 12 à

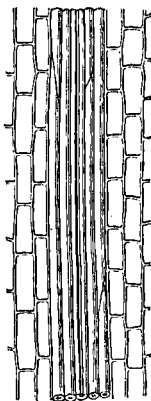


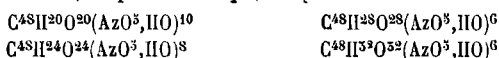
Fig. 423. — Cellulose.

15 heures, il se forme de la glucose, que l'on isole en saturant l'acide sulfurique par la craie, puis en filtrant et évaporant. La liqueur laisse déposer la glucose en mamelons cristallins (sucre de chiffons).

L'acide sulfurique étendu peut également transformer la cellulose en dextrine, puis en glucose par une ébullition longtemps maintenue.

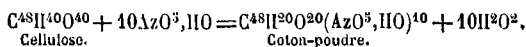
1558. Action de l'acide azotique. — L'acide azotique étendu n'agit sur la cellulose que sous l'influence de la chaleur; il l'oxyde alors et donne de l'acide oxalique $C^4H^2O^8$ avec dégagement d'acide carbonique et d'acide azoteux.

L'acide azotique, concentré et froid, ou mieux un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, donne, suivant les conditions de l'expérience, des combinaisons, représentées par les formules :



1559. Coton-poudre. — Pour préparer le coton-poudre, on fait un mélange à équivalents égaux, d'acide azotique et d'acide sulfurique concentrés; le mélange s'échauffe, on a soin de le laisser refroidir. On y plonge ensuite du coton, que l'on enlève au bout de 15 minutes; on le lave à grande eau et on le fait sécher.

La formule de cette réaction est ¹ :



Il conserve l'aspect du coton, mais il est un peu plus rude au toucher. Il s'enflamme vers 120° et brûle très-rapidement sans laisser de résidu solide; il se produit de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'azote et de la vapeur d'eau.

On a essayé de l'employer à la place de la poudre de guerre, mais on y a renoncé, parce qu'il fatigue les armes par la rapidité de sa combustion qui en fait une poudre brisante; de plus, il est susceptible de subir avec le temps une combustion spontanée qui occasionne de graves accidents.

La rapidité de sa combustion dépend de la manière dont on détermine son inflammation: c'est en déterminant son explosion par le fulminate de mercure que l'on obtient les effets mécaniques les plus puissants. Avec des cartouches de coton comprimé, enflammées de cette façon, on produit dans les mines des effets destructeurs cinq fois plus considérables qu'avec la poudre ordinaire.

1560. Cellulose octonitrique. — On la prépare en faisant agir sur le coton, soit un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique et d'acide azotique ordinaire saturé de vapeurs ordinaires, soit un mélange de 4 p. d'azote de potasse et 4 p. d'acide sulfurique.

¹ M. Abel admet pour le coton-poudre pur la formule $C^{48}H^{10}O^{10}(AzO^3,HO)^{12}$. Il regarde le coton-poudre ordinaire comme un mélange de cette cellulose nitrée avec des celluloses moins nitrées (solubles dans l'alcool et l'éther) et de la cellulose non attaquée.

1561. Collodion. — La cellulose octonitique se dissout dans un mélange de 1 p. d'alcool pour 3 p. d'éther, et constitue le *collodion*, liquide sirupeux employé en chirurgie et en photographie.

Le collodion est employé en photographie pour obtenir à la surface du verre une pellicule transparente, homogène, qui permet d'obtenir des épreuves d'une finesse bien supérieure à celles que donnent les meilleurs papiers. — Des bandelettes enduites de collodion sont employées en chirurgie pour mettre les plaies à l'abri du contact de l'air.

Si au collodion on ajoute 3 à 4 p. 100 d'huile de ricin, on obtient un liquide visqueux, se desséchant lentement, et que l'on peut utiliser pour faire des ballons très commodes pour les mélanges détonants.

Les deux autres celluloses nitriques n'ont pas d'applications. Elles se préparent en faisant agir sur le coton un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique et d'acide nitrique ordinaire à des températures voisines de 70° et de 80°. Elles se dissolvent, la première dans l'acide nitrique faible et dans l'acide acétique, la seconde dans l'eau.

1562. Constitution des celluloses nitriques. — La constitution des celluloses nitriques est différente de celle des composés nitrés obtenus en faisant réagir l'acide nitrique sur les carbures d'hydrogène, comme la benzine (**1591**). En effet, sous l'influence des réducteurs, on enlève seulement à ces derniers l'oxygène, qui est remplacé par un égal vol. d'hydrogène (**1591**), l'azote reste, tandis que les réducteurs, en agissant sur les premiers, donnent lieu à un dégagement de bioxyde d'azote et régénèrent la cellulose. C'est ce que M. Béchamp démontre en chauffant le coton-poudre, par exemple, avec du protochlorure de fer.

On arrive à la même conclusion quand on compare les quantités de chaleur dégagées dans la formation des celluloses nitriques et dans celle des composés nitrés obtenus par la substitution de l'acide hypoazotique à l'hydrogène des carbures d'hydrogène, comme l'on fait M. Berthelot d'une part et MM. L. Troost et P. Hautefeuille de l'autre.

Les celluloses nitriques sont, d'après ces divers résultats, des éthers composés de la cellulose jouant le rôle d'alcool polyatomique.

1563. Action de la potasse. — La potasse en solution concentrée attaque lentement la cellulose à froid. La potasse caustique, mêlée avec de la soude et de la chaux, est employée à Manchester pour transformer, dans un four à réverbère à 250°, la cellulose de la sciure de bois en acide oxalique.

1564. Action de l'acide hypochloreux. — La cellulose est attaquée par les dissolutions concentrées de chlore ou d'hypochlorite alcalin ; chauffée avec une dissolution d'hypochlorite de chaux dans un petit ballon comme celui de la figure 166, elle donne un dégagement d'acide carbonique. On peut se servir d'acide hypochloreux pour brûler les filtres (H. Deville). Cette réaction montre quelles précautions on doit prendre dans le blanchiment des tissus par le chlore et les hypochlorites.

1565. Hydrocellulose. — L'acide chlorhydrique gazeux et humide transforme la cellulose en hydrocellulose friables (M. A. Girard).

1566. Tunicine ou cellulose animale.— Cette matière s'extrait des enveloppes des *mollusques tuniciens*, traités d'abord par l'acide chlorhydrique puis par la potasse à l'ébullition. C'est une masse blanche qui, imbibée d'acide sulfurique, se colore en bleu par l'iode.

Mise à digérer avec de l'acide sulfurique concentré, puis portée à l'ébullition pendant une heure, elle se convertit en glucose.

1567. Composition du bois. — Le bois est formé de plusieurs substances, dont les principales sont la cellulose et la matière incrustante; cette dernière recouvre entièrement les parois des cellules végétales; elle est souvent colorée en rouge ou en brun.

La matière incrustante est plus abondante dans les bois durs que dans les bois tendres; dans un même bois elle existe en plus grande quantité dans le cœur que dans l'aubier; elle constitue les concrétions pierreuses de certaines poires. Elle est plus riche en carbone et en hydrogène que la cellulose: aussi développe-t-elle plus de chaleur en brûlant. Elle est soluble dans l'eau de chlore et dans les alcalis, elle brunit sous l'action des acides.

Le bois est plus dense que l'eau; s'il flotte sur ce liquide, c'est grâce à l'air que contiennent ses vaisseaux.

Soumis dans une cornue à l'action de la chaleur, le bois donne naissance à des produits volatils dont les plus importants sont: l'acide acétique, le goudron et l'esprit de bois. Chauffé au contact de l'air, le bois brûle avec flamme et laisse un résidu appelé cendre, qui est composé (660) de carbonate de potasse, de silice et d'alumine. Les bois durs brûlent moins vite et avec moins de flamme que les bois tendres.

1568. Altération et conservation des bois. — Le bois, exposé à l'air humide, subit une véritable combustion lente, et se convertit en une masse friable qu'on appelle *humus* ou *terreau*. — Cette décomposition du bois

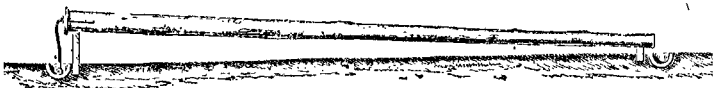


Fig. 424. — Injection des poteaux télégraphiques (Boucherie).

est activée par les insectes et par les végétaux inférieurs, qui trouvent, dans ces matières azotées, les aliments nécessaires à leur développement.

Pour protéger le bois contre ces causes de destruction, il faut faire pénétrer dans son tissu des matières *antiseptiques*, qui le rendent imputrescible et vénéneux. — Les substances employées le plus fréquemment sont: le pyrolignite de fer, le sulfate de cuivre, le chlorure de zinc et les huiles lourdes de la distillation de la houille ou du bois.

Pour introduire ces matières dans le bois, on emploie divers procédés:

1569. Système Boucherie. — 1° On profite de l'aspiration vitale: pour cela, on pratique sur l'arbre debout une incision circulaire que l'on fait communiquer avec un récipient rempli de la dissolution antiseptique. Peu à peu le liquide s'élève à travers les conduits de la sève et pénètre les différentes parties du tronc et des branches.

2° On entoure l'extrémité inférieure de l'arbre récemment abattu (*fig. 424*) avec un manchon imperméable dans lequel arrive la substance préservatrice sous une assez forte pression; cette substance déplace peu à peu la sève et imprègne toute la masse du bois.

1570. Procédé Bréant.—On obtient une pénétration plus complète en plaçant les bois qu'on veut injecter dans un grand cylindre de fonte (*fig. 425*), où l'on fait pénétrer ensuite de la vapeur d'eau bouillante qui chasse l'air et gonfle le tissu végétal. Il suffit de fermer alors l'ouverture qui amène la vapeur, et de laisser refroidir l'appareil, mis en communication par un tube avec la dissolution antiseptique. Le vide se fait et le liquide remplit tout le cylindre en pénétrant dans les fibres du bois. — On rend la pénétration plus complète en comprimant le liquide sous une pression de 10 atmosphères.

On réalise industriellement cette opération à l'aide d'appareils très variés .

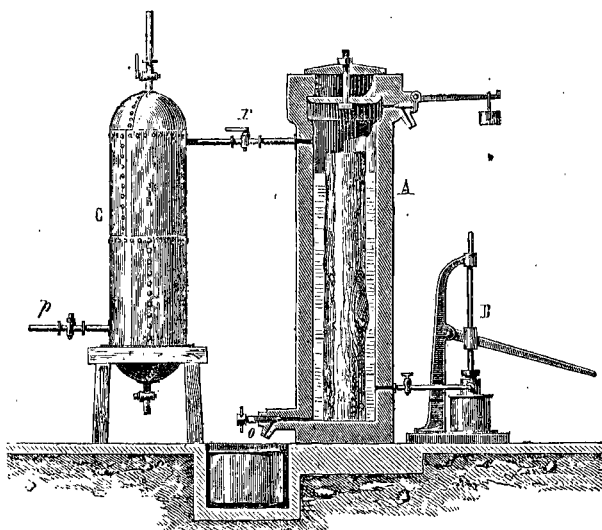


Fig. 425. — Injection des bois (procédé Bréant).

1571. Coloration. — Ces divers procédés peuvent également servir à la coloration des bois. Une dissolution d'acétate de cuivre colore les bois en vert. En injectant successivement une dissolution d'un sel de fer et une dissolution de noix de galle, on obtient une coloration noire, etc.

1572. Principes ulmiques. — Sous l'influence de la chaleur seule, ou des acides, les polyglucosides donnent successivement des acides analogues à l'acide ulmique, des composés analogues aux tourbes, aux lignites, aux houilles et à l'antracite, et enfin du carbone pur.

CHAPITRE VIII

PHÉNOLS ET LEURS DÉRIVÉS. — PHÉNOLS MONOATOMIQUES.

ACIDE PHÉNIQUE. — ACIDE PICRIQUE. — BENZINE. — ANILINE. — CRÉSOL.
 TOLUÈNE. — TOLUIDINE. — ROSANILINE. — COULEURS DE ROSANILINE. — NAPHTOL.
 NAPHTALINE. — PHÉNOLS DIATOMIQUES. — OXYPHÉNOL. — RESORCINE.
 HYDROQUINONE. — ORCINE. — PHÉNOL TRIATOMIQUE. — PYRAGALLOL. — PHÉNOLS
 TÉTRATOMIQUES. — ALIZARINE. — INDIGO. — MATIÈRES COLORANTES
 NATURELLES. — TEINTURE. — IMPRESSION.

1573. Fonction des phénols. — Les phénols sont des corps ayant une fonction spéciale, distincte de celle des alcools et de celle des acides. En effet, ils se rattachent aux alcools par la propriété de former avec les acides des éthers neutres, et avec l'ammoniaque une ammoniaque composée; ils s'en distinguent en ce qu'ils donnent lieu à des phénomènes de substitution avec le chlore, le brome et l'iode. Avec l'acide azotique, ils donnent des dérivés nitrés, ayant les propriétés des acides, au lieu de donner un éther nitrique neutre. Par oxydation, les phénols ne donnent pas d'acide correspondant. On connaît des phénols *monoatomiques*, *diatomiques* et *triatomiques*.

PHÉNOLS MONOATOMIQUES DE LA FORMULE $2^{\circ}\text{H}^2-\text{H}(\text{H}^2\text{O}^2)$

PHÉNOLS.	ÉBUL- LITION.	CARBURES.	ÉBUL- LITION.	AMMONIAQUES COMPOSÉES.	ÉBUL- LITION.
Phénol	$\text{C}^{12}\text{H}^4(\text{H}^2\text{O}^2)$ 186°	Benzine	C^{12}H^6 80°,0	Aniline	$\text{C}^{12}\text{H}^4(\text{AzH}^3)$ 181°
Crésol	$\text{C}^{14}\text{H}^6(\text{H}^2\text{O}^2)$ 195°	Toluène	C^{14}H^8 111°,0	Toluidine	$\text{C}^{14}\text{H}^6(\text{AzH}^3)$ 198°
Xylénol	$\text{C}^{16}\text{H}^8(\text{H}^2\text{O}^2)$ 215°,5	Xylène	$\text{C}^{16}\text{H}^{10}$ 159°,0	Xylidine	$\text{C}^{16}\text{H}^8(\text{AzH}^3)$
Cuménol	$\text{C}^{18}\text{H}^{10}(\text{H}^2\text{O}^2)$	Cumène	$\text{C}^{18}\text{H}^{12}$ 166°,0	Cumidine	$\text{C}^{18}\text{H}^{10}(\text{AzH}^3)$
Cyménol	$\text{C}^{20}\text{H}^{12}(\text{H}^2\text{O}^2)$	Cymène	$\text{C}^{20}\text{H}^{14}$ 180°,0	Cymidine	$\text{C}^{20}\text{H}^{12}(\text{AzH}^3)$

1574. Phénol ou acide phénique $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^2 = \text{C}^{12}\text{H}^4(\text{H}^2\text{O}^2)$. — Ce corps diffère de la benzine $\text{C}^{12}\text{H}^6(\text{H}^2)$ par la substitution de H^2O^2 à H^2 , comme l'esprit de bois $\text{C}^2\text{H}^2(\text{H}^2\text{O}^2)$ diffère du gaz des marais $\text{C}^2\text{H}^2(\text{H}^2)$. Il a été découvert dans le goudron de houille¹ par Runge, qui l'appe-

¹ **1575. Produits de la distillation de la houille.** — La houille, soumise à la distillation, donne : 1° le gaz d'éclairage ; 2° des eaux ammoniacales et de goudrons qui se séparent dans le barrillet et dans les tubes réfrigérants ; 3° enfin un résidu appelé *coke*. Nous n'avons pas à revenir ici sur le gaz de l'éclairage (159 et suivants), ni sur les eaux ammoniacales (200), pas plus que sur le coke (120). Nous nous occuperons seulement des goudrons.

1576. Traitement des goudrons. — Les goudrons sont chauffés dans une chaudière cylindrique qui communique avec un serpent, où se condensent les produits volatils. Ces produits sont recueillis en trois portions fractionnées.

La première portion comprend les produits volatils entre 56° et 150°.

Elle constitue les huiles légères qui contiennent surtout la benzine et ses homologues. La densité moyenne de ce produit est 0,84. On en obtient à peu près 6 pour 100 du poids du goudron.

Le deuxième produit contient les huiles qui ont passé de 150° à 200°. Elles marquent 15° au pèse-liqueur et leur densité varie de 0,850 à 0,900.

Elles contiennent encore un peu de benzine, mais elles sont surtout formées de

Jait *acide carbolique*, parce qu'il se combine avec les bases. Laurent montra qu'il se comporte comme un alcool : avec les acides, il donne des éthers composés, et, avec l'ammoniaque, il donne une amine, l'*aniline*.

1577. Extraction. — Le phénol s'extrait des huiles de goudron qui passent entre 150° et 200°. On débarrasse d'abord ces huiles des alcaloïdes par l'acide sulfurique, puis on les traite par la soude concentrée dans des chaudières munies d'agitateur, et chauffées par la vapeur. La solution ainsi obtenue, traitée par un acide, donne le phénol qui se sépare en liquide huileux. On le lave, puis on le dessèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie.

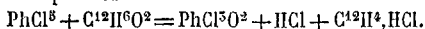
Le liquide refroidi à 10° donne des cristaux que l'on égoutte.

1578. Synthèse. — On peut obtenir le phénol à l'aide de la benzine qui, traitée par l'acide sulfurique à 110°, donne l'acide *phénylsulfureux* (1588). Le phénylsulfite de potasse, fondu avec 3 fois son poids de potasse ou d'un mélange de potasse et de soude dans un creuset d'argent, donne du sulfite de potasse et du *phénol potassé* $C^{12}H^4(KHO^2)$. On reprend la masse par l'eau et on y ajoute de l'acide chlorhydrique; il se forme du chlorure de potassium et le phénol se sépare.

Ce procédé de préparation du phénol, en partant de la benzine, est applicable aux homologues de la benzine : il constitue une méthode générale, découverte à la fois par MM. Dusart, Wurtz et Kékulé.

1579. Propriétés. — Le phénol cristallise en aiguilles incolores fusibles à 55°. Il a une saveur brûlante. Sa densité est 1,06. Il bout à 188°, il brûle avec une flamme fuligineuse. Il se dissout dans 20° d'eau. Il est neutre au papier de tournesol. Il n'a pas d'action sur les carbonates alcalins. Ses sels sont peu stables, sauf le phénate de potasse. Chauffés à l'ébullition, ils redonnent le phénol et la base. Le chlore, en agissant sur le phénol, donne des produits de substitution qui sont des acides.

Le perchlorure de phosphore donne avec le phénol l'éther phénylchlorhydrique $C^{12}H^4(HCl)$, composé très-stable qui, saponifié par la soude à 300°, régénère le phénol :



Le chlorure acétique donne avec le phénol un éther phénylacétique $C^{12}H^4(C^2H^4O^2)$, analogue à l'éther éthylacétique.

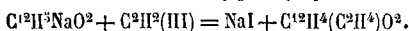
phénol, d'aniline et de ses homologues, de styrolène, d'hydrure de naphthaline et de carbures plus complexes. On en obtient de 20 à 25 pour 100 du poids du goudron.

Le troisième produit passe au-dessus de 200°. Il constitue les huiles lourdes maquant environ 5° au pèse-liqueur. On en obtient de 6 à 10 pour 100 du poids. Ces huiles sont très-riches en acénaphthène, chrysène, anthracène, rétène, etc.

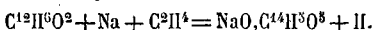
Il reste dans la cornue un résidu appelé brai liquide, brai gras ou brai sec, suivant qu'on a poussé plus ou moins loin la distillation. Il constitue 60 à 65 pour 100 du poids du goudron.

Le brai liquide, qui devient pâteux à froid, est reçu dans des tonnes en fer et envoyé aux fabriques de charbon de Paris. Le brai gras est reçu dans des réservoirs en tôle, puis embarillé dans des fûts en bois, et employé à la préparation des asphaltés. Le brai sec, reçu dans des fosses, y acquiert la dureté de la pierre; il est destiné aux fabricants d'agglomérés.

L'éther méthylodhydrique, en agissant sur le phénate de soude, donne le méthylphénol ou éther mixte méthylphénylique :



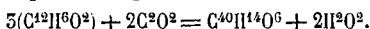
Un courant de gaz acide carbonique, passant dans du phénol contenant du sodium, donne du salicylate de soude :



L'acide nitrique donne avec le phénol des produits de substitution appelés acides nitro-, binitro-, trinitrophénique (**1583**).

1580. Usages. — Le phénol est un caustique qui attaque la peau. Il coagule l'albumine ; c'est un bon antiputride. Il est employé pour désinfecter la cale des navires, pour assainir les étables, les boucheries, les wagons qui transportent le bétail. Il sert à préparer des matières colorantes.

1581. Acide rosolique, coralline jaune ou aurine $C^{40}H^{14}O^6$. — Le phénol chauffé avec de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique entre 100° et 120°, pendant 24 heures, forme une masse sirupeuse. Celle-ci cède à l'eau, à l'ébullition, de l'acide *rosolique* qui se dépose par refroidissement. Cet acide purifié a été appelé *coralline jaune* ou *aurine*. La transformation peut se représenter par la formule :



1582. Coralline rouge, péonine. — La coralline jaune chauffée en vase clos, entre 125° et 140°, avec de l'ammoniaque, fournit un produit qui, purifié par l'acide sulfurique étendu, laisse la *coralline rouge*, qui est un *amide rosolique*.

1583. Acide picrique ou trinitrophénol $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$. — Ce corps, appelé *amer de Welter*, *amer d'indigo*, a été découvert par Haussmann en 1788. Sa composition a été établie par M. Dumas et par Liebig. On l'obtient en faisant bouillir du phénol avec de l'acide azotique, tant qu'il se dégage de l'acide hypoazotique.

Il s'en produit dans l'action de l'acide azotique sur l'indigo, le benjoin. L'acide picrique brut, saturé par une solution d'ammoniaque, donne le picrate d'ammoniaque qui cristallise et qu'on décompose après purification par l'acide sulfurique étendu ou par l'acide azotique.

L'acide picrique cristallise en lamelles brillantes qui se dissolvent dans 65 fois leur poids d'eau ; il est jaune citron, d'une saveur amère, soluble dans l'alcool. Chauffé lentement, il fond ; chauffé brusquement, il étone. Il a un grand pouvoir tinctorial ; 1 gr. d'acide picrique colore kil. de soie.

L'acide picrique est le réactif des sels de potasse, grâce à la faible solubilité du picrate de potasse, qui ne se dissout que dans 250⁰ d'eau. Ses sels sont jaunes. Le picrate de potasse étone par la chaleur ou par le choc. Un mélange de picrate de potasse et de chlorate de potasse constitue la poudre brisante employée pour les torpilles.

Le picrate d'ammoniaque, mêlé au salpêtre, constitue la *poudre pi-*

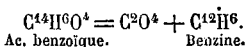
crique, plus puissante que la poudre ordinaire, et pouvant être fabriquée sans plus de dangers. L'acide picrique, traité par le cyanure de potassium, donne l'acide *isopurpurique*, matière colorante rouge.

L'acide sulfhydrique, passant dans une solution alcoolique d'acide picrique, saturée d'ammoniaque, donne l'acide picramique $C^{12}H^5(AzO^4)^2(AzH^2)O^2$.

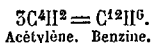
L'acide iodhydrique produit une réduction plus complète et donne la picramine $C^{12}H^9Az^5$.

BENZINE

1584. Benzine ($C^{12}H^6$). — La benzine a été découverte, en 1825, par Faraday, dans les produits de la distillation des huiles. En 1833, Mitscherlich l'a obtenue en distillant du benzoate de chaux avec de la chaux vive :



M. Berthelot en a réalisé la synthèse en chauffant de l'acétylène dans une cloche courbe :



1585. Extraction. — C'est du goudron de houille qu'on retire la benzine. Elle se trouve dans les produits les plus volatils (*huiles légères*) que, dans la distillation du goudron, on recueille au-dessous de 150°. On les agite successivement avec 5 pour 100 d'acide sulfurique pour enlever les alcalis entraînés, et avec 2 pour 100 de soude pour le débarrasser des phénols. On soumet ensuite le liquide à une distillation fractionnée dans un appareil analogue à celui qui sert pour la rectification de l'alcool, et qui permet de recueillir successivement, suivant leur point d'ébullition, la benzine, le toluène, le xilène, etc. On achève la purification en faisant cristalliser la benzine par refroidissement, et séparant les cristaux de la partie restée liquide. En recommençant plusieurs fois la cristallisation avec séparation de la partie liquide, on obtient la benzine pure.

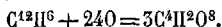
1586. Propriétés. — La benzine est un liquide incolore dont la densité à 0° est 0, 899. Elle se solidifie à 0°, en octaèdres droits à base rhombe; elle bout à 80°,4. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. Elle dissout l'iode, le soufre, le phosphore, le camphre, la cire, les corps gras et le caoutchouc.

Sous l'influence de la chaleur, elle se décompose en donnant :



Elle brûle au contact de l'air avec une flamme fuligineuse.

L'oxygène libre n'a pas d'action sur la benzine, mais les corps oxydants agissent : le permanganate de potasse la transforme en acide oxalique :



Le mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique donne avec

la benzine de l'acide carbonique C^2O^4 , de l'acide benzoïque $C^{14}H^6O^4$ et de l'acide phtalique $C^{16}H^6O^8$.

1587. Action du chlore. — L'action du chlore a été étudiée, en 1834, par Mitscherlich et par M. Péligot. Ce corps n'agit pas sur la benzine dans l'obscurité, mais, sous l'influence de rayons solaires directs, il y a réaction immédiate et formation d'*hexachlorure de benzine* $C^{12}H^6Cl^6$. On fait l'expérience en versant quelques gouttes de benzine dans un flacon plein de chlore, et exposant le flacon aux rayons solaires : on voit instantanément se former un nuage, qui se dépose en prismes droits à base rhombe, fondant à 135° et bouillant à 288° . La flamme du magnésium détermine de même la réaction instantanée du chlore.

Ce corps, mis en contact avec une solution alcoolique de potasse, se décompose en acide chlorhydrique et *benzine trichlorée* :



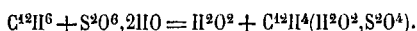
On obtient les dérivés chlorés successifs de la benzine en faisant arriver un courant de chlore dans la benzine où l'on a dissous un peu d'iode; il se forme du chlorure d'iode qui réagit sur la benzine avec dépôt d'iode. Les benzines chlorées $C^{12}H^5Cl$, $C^{12}H^4Cl^2$, $C^{12}H^3Cl^3$, $C^{12}H^2Cl^4$, $C^{12}HCl^5$, $C^{12}Cl^6$, ont été étudiées par M. Jungfleisch; elles ont une remarquable stabilité en présence de la potasse.

Le BROME, en réagissant sur la benzine, donne l'*hexabromure de benzine*.

Il donne aussi des produits de substitution : la benzine monobromée, qui bout à 132° , et la benzine dibromée, qui fond à 89° et bout à 219° .

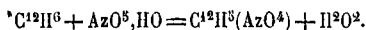
La benzine bromée donne avec le sodium du bromure de sodium et le *phényle* $C^{24}H^{10}$, corps solide, fondant à $70^\circ,5$ et bouillant à 245° .

1588. Action de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique concentré, et en excès, agité à 110° ou 120° avec de la benzine, donne de l'*acide phénylsulfureux* et de l'eau :



Si on sature la liqueur par de la baryte, qui précipite l'excès d'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, on obtient du *phénylsulfite de baryte* soluble. En ajoutant ensuite du sulfate de potasse qui donne un nouveau précipité de sulfate de baryte, on transforme le phénylsulfite de baryte en *phénylsulfite de potasse* utilisé pour la synthèse du phénol (1578).

1589. Action de l'acide azotique. — Lorsqu'on verse peu à peu de la benzine dans de l'acide nitrique fumant et refroidi, la benzine semble se dissoudre; mais, si on l'étend ensuite d'une grande quantité d'eau, il se précipite un liquide huileux plus dense que l'eau, qui est la *nitrobenzine* (Mitscherlich).



Une réaction analogue se produit avec les homologues de la benzine.

1590. Usages. — La plus grande partie de la benzine du commerce

est transformée en nitrobenzine qui sert à la fabrication de l'aniline (1593) et de ses composés.

On en emploie aussi pour le dégraissage : 3^p de benzine et 1^p d'alcool donnent un mélange qui dissout les matières grasses mieux que la benzine seule. 2^p de benzine et 1^p d'alcool dissolvent les vernis.

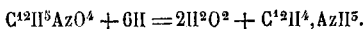
Un mélange de 1^p de benzine et de 2^p d'alcool constitue une huile qui brûle sans fumée dans des lampes spéciales.

1591. Nitrobenzine. — On prépare industriellement la nitrobenzine en versant peu à peu 2^p de benzine dans un mélange refroidi de 2^p d'acide azotique pour 1^p d'acide sulfurique. Une agitation continue empêche la formation de couches liquides séparées. On étend ensuite avec une grande quantité d'eau, et on lave le composé oléagineux qui se précipite.

C'est un liquide jaunâtre d'une odeur d'essence d'amandes amères, dont la densité à 0° est 1,3. Elle se solidifie à 3° et bout à 220°. On l'emploie en parfumerie sous le nom d'essence de mirbane.

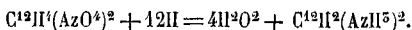
La nitrobenzine, maintenue en ébullition avec de l'acide nitrique fumant, se transforme en *binitrobenzine* $C^{12}H^4(AzO^4)^2$ soluble dans l'alcool, où elle cristallise en aiguilles fusibles à 86° (H. Sainte-Claire Deville).

La propriété la plus importante de la nitrobenzine est celle qu'elle présente avec les corps susceptibles de céder de l'hydrogène :



Il y a formation d'eau et d'une ammoniaque composée, l'*aniline* (1592). Cette transformation, découverte par M. Zinin, s'effectuait d'abord par l'acide sulfhydrique ou le sulphydrate d'ammoniaque. On la réalise aujourd'hui par l'action du fer et de l'acide acétique étendu (1593). C'est une réaction qui réussit également avec les homologues de la benzine. Elle donne une méthode générale pour obtenir des ammoniaques composées en partant des carbures de la série benzénique.

La binitrobenzine réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique donne la *phénylène-diamine* :



1592. Aniline ou phénylamine $C^{12}H^7Az = C^{12}H^4, AzH^5$. — L'aniline a été découverte en 1826 par Unverdorben, dans les produits de la distillation sèche de l'indigo ; c'est la première ammoniaque composée que l'on ait connue. Runge la retira des goudrons de houille. On l'extrait en même temps que les autres bases des goudrons, des huiles légères et des huiles lourdes, par l'acide sulfurique. Les produits ainsi obtenus contiennent un excès d'acide sulfurique, on les sature par la chaux en excès, et on sépare l'aniline par distillation fractionnée.

1593. Préparation. — On emploie dans l'industrie le procédé de M. Béchamp ; on traite la nitrobenzine par l'acide acétique et la limaille de fer. 10 kilogr. d'acide acétique à 8° sont placés avec 60 kilogr. d'eau, 30 kilogr. de fonte en limaille et 125 kilogr. de triobenzine, dans un

grand cylindre en fonte, et constamment remués par un agitateur mécanique. On ajoute peu à peu de nouvelle fonte jusqu'à ce qu'on ait introduit 180 kilogr. L'opération dure douze heures. Le mélange s'est d'abord échauffé; il a distillé un peu de nitrobenzine; on reverse, toutes les deux heures, les produits qui ont distillé pendant la réaction. On obtient de cette façon une masse brune qui, distillée à feu nu, donne l'aniline libre. On ajoute au résidu de la chaux, qui déplace l'aniline combinée, et on distille de nouveau.

1594. Propriétés. — L'aniline est un liquide incolore, d'une odeur désagréable, d'une saveur âcre; sa densité est de 1,031. Elle bout à 184°,8. Sa densité de vapeur est 5,21. Elle brunit en absorbant de l'oxygène.

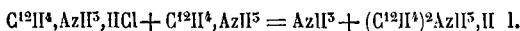
Elle est très-peu soluble dans l'eau : elle se dissout dans l'alcool, dans l'éther et dans les essences. On connaît des produits de substitution chlorés et nitrés de l'aniline. Cette base précipite de leurs dissolutions salines l'oxyde de zinc, l'oxyde de fer et l'alumine. Elle forme avec les acides des sels bien cristallisés.

1595. Éthylaniline ou éthylphénylamine $C^{12}H^4, C^4H^4, AzH^5$. — Avec l'éther éthylbromhydrique, l'aniline donne l'éthylaniline ou éthylphénylamine $C^{12}H^4, C^4H^4, AzH^5$, liquide incolore qui bout à 204°.

M. Hofmann a obtenu également la diéthylphénylamine $C^{12}H^4(C^4H^4)^2AzH^5$ et l'iodure de triéthylphénylammonium $C^{12}H^4(C^4H^4)^3AzH^4Io$.

1596. Méthylaniline $C^{12}H^4, C^2H^2, AzH^5$. — Quand on chauffe en vase clos entre 200° et 220° poids égaux d'aniline, d'acide chlorhydrique et d'esprit de bois, il se forme de l'eau et des chlorhydrates de méthylaniline et de diméthylaniline. Un lait de chaux isole les bases qu'on purifie par distillation dans un courant de vapeur d'eau. La méthylaniline se transforme en toluidine par une température élevée (Hofmann et de Martius.)

1597. Diphénylamine $(C^{12}H^4)^2AzH^5$. — Cette base, découverte par Hofmann, se prépare en chauffant à 250°, sous pression de l'aniline avec du chlorhydrate d'aniline (MM. Ch. Girard et de Laire). Il se dégage de l'ammoniaque et il reste du chlorhydrate de diphénylamine :



Ce chlorhydrate traité par l'eau lui cède l'acide chlorhydrique et laisse la diphénylamine, qui cristallise. Elle fond à 54° et bout à 510°.

Traité par l'acide oxalique et l'acide sulfurique, elle donne un bleu de diphénylamine, soluble dans l'eau.

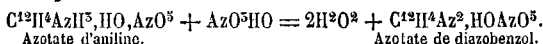
Les éthers méthyliodhydrique et éthyliodhydrique donnent, avec la diphénylamine, la méthyldiphénylamine $(C^{12}H^4)^2C^2H^2, AzH^5$, liquide bouillant entre 282° et 286°, ou l'éthyldiphénylamine $(C^{12}H^4)^2C^4H^4, AzH^5$, liquide oléagineux bouillant entre 295° et 300°.

1598. Anilides. — Comme les sels neutres ammoniacaux, les sels

neutres d'aniline peuvent, en perdant de l'eau, donner des *anilides neutres* qui correspondent aux *amides neutres*. Les sels acides, formés par les acides bibasiques avec l'aniline donnent, en perdant 2 équiv. d'eau, des *anilides acides* qui correspondent aux *amides acides*. Aux *imides* correspondent les *aniles*.

Les sels des bases analogues à l'aniline fournissent, en perdant de l'eau, des *alcalamides*.

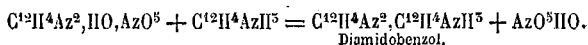
1599. Diazobenzol. — L'acide azoteux donne, avec les dissolutions neutres des sels d'aniline et des bases analogues, les composés appelés *diazoïques* :



Azotate d'aniline.

Azotate de diazobenzol.

L'aniline avec l'azotate de diazobenzol donne le *diamidobenzol* :



Diamidobenzol.

1600. Crésols $C^{14}H^8O^2 = C^{14}H^6(H^2O^2)$. — L'acide sulfurique, en agissant sur le toluène, donne l'*acide crésylsulfureux* qui, transformé en *crésylsulfite de potasse* par le procédé indiqué pour l'acide *phénylsulfureux*, donne, avec un excès de potasse en fusion, deux *crésols* $C^{14}H^8O^2$, l'un solide, fondant à 54°,5 et bouillant à 202°; l'autre liquide, bouillant à 195°.

L'acide nitrique, en agissant sur les *crésols*, donne des *dinitrocrésols* employés dans la teinture sous les noms de *jaune d'or*, *jaune Victoria*.

1601. Toluène $C^{14}H^8$. — Le toluène a été découvert, en 1837, par Pelletier et Walter. Il a été obtenu par M. H. Sainte-Claire Deville en distillant le baume de Tolu. On l'extrait des goudrons de houille.

On a pu l'obtenir en traitant la benzine bromée par l'éther méthyliodhydrique et le sodium. Le toluène est donc de la méthylbenzine :



Le chlore, en agissant à froid sur le toluène, donne le *toluène chloré*. En agissant à la température d'ébullition, il donne l'*éther benzylchlorhydrique* $C^{14}H^6,HHCl$ (**1332**), isomère du toluène chloré.

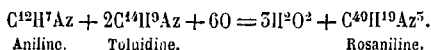
L'acide azotique donne avec le toluène deux *nitrotoluènes* isomères (Rosenstiehl), l'un solide, l'autre liquide, puis des *dinitrotoluènes*.

1602. Toluidine $C^{14}H^9Az = C^{14}H^6(AzH^3)$. — La toluidine existe dans les goudrons de houille. On la prépare artificiellement par le procédé qui sert à préparer l'aniline (**1593**), c'est-à-dire en réduisant le nitrotoluène par le fer et l'acide acétique.

On obtient de cette façon deux toluidines isomères. L'une, solide, fondant à 45°, formant avec l'acide oxalique un sel insoluble dans l'éther. L'autre (*pseudotoluidine* de M. Rosenstiehl) est un liquide incolore, huileux, bouillant à 202°, et dont la densité à 16° est 1,002. Elle est déplacée de ses combinaisons salines par la toluidine. L'oxalate de pseudotoluidine est soluble dans l'éther.

1603. Rosaniline $C^{40}H^{19}Az^3 = C^{40}H^{10}(AzH^3)^3$. — Sous l'influence

des corps oxydants, ou plus généralement des déshydrogénants, un mélange de 1 équiv. d'aniline et de 2 équiv. de toluidine donne une base nouvelle, la *rosaniline* :

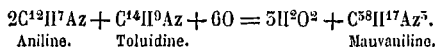


Cette base est une triamine; elle est incolore, et forme, avec les acides, des sels cristallisés à reflets vert-doré. Leur dissolution est de couleur rouge. Ces sels, chauffés avec de l'ammoniaque en excès, se décolorent; mais la couleur reparait, si l'on continue à chauffer, car la rosaniline, déplacée à froid, chasse l'ammoniaque à l'ébullition.

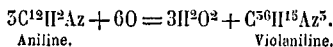
Traités par la soude, ils donnent la rosaniline en cristaux peu colorés.

REMARQUE. — L'oxydation qui produit la rosaniline donne simultanément deux autres bases insolubles, la *mauvaniline* et la *violaniline*.

1604. Mauvaniline $\text{C}^{58}\text{H}^{17}\text{Az}^5$. — La *mauvaniline* résulte de la déshydrogénation de 2 équiv. d'aniline et 1 équiv. de toluidine :



1605. Violaniline $\text{C}^{56}\text{H}^{15}\text{Az}^5$. — La *violaniline* résulte de la déshydrogénation de 3 équiv. d'aniline :



1606. Leucaniline. — Les sels de rosaniline sont décolorés par les agents réducteurs; ils fixent 2 équiv. d'hydrogène, et donnent la *leucaniline* $\text{C}^{40}\text{H}^{21}\text{Az}^5$, composé qui présente avec la rosaniline la même relation que l'indigo blanc avec l'indigo bleu. Les agents oxydants transforment la leucaniline en rosaniline.

1607. Couleurs d'aniline. — Rien n'était moins défini que les produits désignés d'abord dans le commerce sous le nom d'aniline. Ils contenaient des proportions variables de toluidine et de pseudotoluidine. Aussi l'aniline donnait-elle tantôt du violet, tantôt du rouge, avec les mêmes réactifs, suivant qu'elle contenait plus ou moins de toluidine. De là les noms d'aniline pour rouge et d'aniline pour violet. Le violet Perkin, résultant de l'action du bichromate de potasse sur le sulfate d'aniline en présence de l'acide sulfurique, est la première couleur obtenue, en 1858, au moyen de l'aniline. Le rouge de rosaniline ou *fuchsine* a été découvert à Lyon en 1859.

1608. Rouge de rosaniline. — On a obtenu le rouge de rosaniline en chauffant l'aniline commerciale pour rouge, mélange d'aniline et de toluidine, avec un corps exerçant une action déshydrogénante, par de l'oxygène ou par du chlore, tel que le bichlorure d'étain, le sesquichlorure de carbone C^4Cl^6 , l'azotate de bioxyde de mercure, ou l'acide arsénique sirupeux.

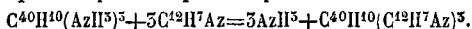
En France, on obtient les sels de rosaniline en chauffant pendant 7 à 8 heures à 190° ou 200° le mélange d'aniline et de toluidine avec l'acide arsénique (MM. Girard et de Laire). Il se forme de l'arsénite et de l'arséniate de rosaniline. On dissout dans l'eau chauffée à 140° la matière solide provenant de cette réaction. On filtre, pour se débarrasser de la *mauvaniline*, de la *violaniline* et des impuretés insolubles. On ajoute à la dissolution un excès de sel marin; il se forme de l'arséniate et de l'arsénite de soude solubles, et du chlorhydrate de

rosaniline qui, étant insoluble dans la solution concentrée de chlorure de sodium, se précipite. On le lave à l'eau froide, puis on le redissout dans l'eau bouillante; il donne par refroidissement des cristaux à reflets vert irisé.

Pour éviter l'emploi dangereux de l'acide arsénique, M. Coupier prépare la rosaniline en traitant le mélange d'aniline et de toluidine par de la nitrobenzine avec de l'acide chlorhydrique et de la tournure de fer. Le protochlorure de fer qui se produit réduit la nitrobenzine; il se forme du sesquichlorure de fer qui, enlevant de l'hydrogène au mélange d'aniline et de toluidine, le transforme en rosaniline en repassant lui-même à l'état de protochlorure de fer. Celui-ci pourra réagir sur une nouvelle quantité de nitrobenzine.

1609. Sels de triphénylrosaline. — Bleu de Lyon. — Bleu lumière. — En chauffant à 180° la rosaniline cristallisée avec un excès d'aniline et 10 pour 100 d'un acide organique, l'acide benzoïque, par exemple, on obtient une masse visqueuse, bleue. Si on la brasse avec de l'acide chlorhydrique étendu, on dissout l'excès d'aniline à l'état de chlorhydrate d'aniline. Le résidu insoluble, lavé plusieurs fois à l'eau bouillante acidulée par l'acide chlorhydrique, est le chlorhydrate insoluble d'une nouvelle base, la *triphénylrosaniline* $C^{40}H^{10}(C^{12}H^7Az)^3$.

La réaction qui s'est produite peut s'exprimer de la manière suivante :



Le *bleu de Lyon* est formé par le chlorhydrate de triphénylrosaniline ainsi obtenu. Il a été découvert en 1860 par MM. Girard et de Laire.

Le *bleu lumière* est du chlorhydrate de triphénylrosaniline tout à fait pur. Insoluble dans l'eau, il est soluble dans l'alcool.

1610. Bleus solubles. — Ces *bleus insolubles* dans l'eau étaient incommodés pour la teinture. M. Nicholson les a transformés en *bleus solubles* en profitant de la propriété que possède la triphénylrosaniline de former, comme l'indigo (**1567**), avec l'acide sulfurique concentré, des acides *sulfoconjugués*.

Si on introduit par petites proportions du bleu insoluble, en poudre, dans de l'acide sulfurique fumant, on obtient des combinaisons de la triphénylrosaniline avec 1, 2, 3 ou 4 équiv. d'acide sulfurique. Ces divers acides se forment simultanément, mais on fait dominer l'un ou l'autre, en variant les conditions de l'expérience. Ces composés constituent les *bleus solubles de Nicholson*. Ils sont d'autant plus solubles, mais en même temps d'autant moins solides en teinture, qu'ils contiennent plus d'acide.

1611-1612. Sels de phénylrosaniline. — Sels de diphénylrosaniline. — Violet rouge. — Violet bleu. — Le rouge de rosaniline donnant du bleu lorsqu'il se transforme en triphénylrosaniline, il était à présumer qu'en isolant les produits intermédiaires on aurait des couleurs aussi intermédiaires. C'est en effet ce qui a lieu : les sels de *diphénylrosaniline* $C^{40}H^{10}(C^{12}H^7Az)^2(AzH^3)$ sont *violet bleu*; ceux de *monophénylrosaniline* $C^{40}H^{10}(C^{12}H^7Az)(AzH^3)^2$ sont *violet rouge*. Ces composés se produisent dans la préparation de la triphénylrosaniline (**1609**). On les obtient en arrêtant l'expérience à un moment convenable.

1613. Éthylrosaniline. — Violet Hofmann. — A l'ammoniaque de la rosaline on peut, au lieu de l'aniline, substituer l'éthylamine, la méthylamine, etc. C'est ainsi qu'en chauffant de l'éther méthylchlorhydrique ou éthylchlorhydrique avec de la rosaniline on obtient des couleurs violettes; les sels de *triéthylrosaniline* et ceux de *triméthylrosaniline* donnent les *violetts Hofmann*.

1614. Violet de Paris. — La *méthylaniline* et la *diméthylaniline*, mélangées avec du chlorure de sodium, de l'azotate de cuivre et du sable, s'oxydent lentement à 50° et donnent une matière colorante violette unie à un sel de cuivre. On transforme le cuivre en sulfure par le trisulfure de sodium, puis on dissout la matière colorante dans l'eau bouillante acidulée par l'acide chlorhydrique. On filtre et on précipite par le chlorure de sodium. On a ainsi le *violet de Paris* (M. Ch. Lauth). Ce violet paraît identique au violet de *triméthylrosaniline*, la *diméthylaniline* s'étant transformée en *méthyltoluidine* dans la réaction.

1615. Vert lumière. — Le violet de Paris chauffé à 80° avec de l'esprit de bois, de la chaux et de l'éther méthylchlorhydrique, donne du diméthylchlorhydrate de triméthylrosaniline. Le vert lumière est une combinaison de chlorure de zinc et de diméthylchlorhydrate de triméthylrosaniline.

1616. Safranine $C^{12}H^{20}Az^4$. — Elle paraît résulter de l'oxydation de la pseudo-toluidine par l'acide azoteux. On l'obtient en chauffant, avec du nitrite de potasse et de l'acide chlorhydrique, les *anilines lourdes*, mélange de pseudo-toluidine et d'aniline qui n'ont pas été attaquées dans la préparation de la rosaniline. Elle est d'une teinte rouge rose très-belle. Elle remplace le carthame pour la teinture sur coton et sur soie.

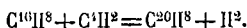
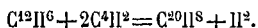
1617. Noir d'aniline. — Le noir d'aniline, découvert en 1862 par John Lighfoot, présente un éclat velouté et a, sur tous les autres noirs, une supériorité considérable. M. Ch. Lauth l'obtient en oxydant un sel d'aniline par un mélange de chlorate de potasse et de sulfure de cuivre.

PHÉNOL MONOATOMIQUE DE LA FORMULE $C^{22}H^{22-14}(H^{2}O^2)$.

1618. Naphtol $C^{20}H^{16}(H^{2}O^2)$. — L'acide sulfurique concentré se combine avec la naphthaline avec élimination de 2 équiv. d'eau en donnant l'acide *naphtylsulfureux* $C^{20}H^{16}, H^{2}O^2S^2O^4$. Cet acide, traité comme l'acide phénylsulfureux et fondu avec la potasse, donne le *naphtol* $C^{20}H^{18}O^2$ qui cristallise en aiguilles soyeuses fondant à 94° et bouillant à 284°. Le naphtol donne des éthers avec les acides.

1619. Dinitronaphtol. — Le naphtol traité à 100° par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique donne le *dinitronaphtol* cristallisé, jaune, connu sous le nom de *jaune de Martius* ou *jaune de Manchester*.

1620. Naphthaline $C^{20}H^{18}$. — La naphthaline a été étudiée par Laurent; elle se produit dans la distillation sèche d'un grand nombre de matières organiques: on la retire des huiles lourdes du goudron de houille par refroidissement. On la purifie par sublimation. Elle se produit par l'action de l'acétylène sur la benzine ou sur le styrolène:



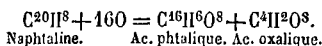
Elle se présente en lamelles cristallines incolores, d'une odeur goudronneuse. Elle fond à 79°, et bout à 218°. Elle a une tension de vapeur sensible à 45°. Elle brûle avec une flamme très-fuligineuse; elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le chlore et le brome agissent directement sur la naphthaline. Le premier produit de cette action est le bichlorure de naphthaline $C^{20}H^{18}Cl^2$. Le

tétrachlorure $C^{20}H^8Cl^4$ résulte de l'action prolongée du chlorure (Laurent).

Le brome attaque violemment la naphthaline en donnant de la naphthaline bromée et de l'acide bromhydrique; on a utilisé cette réaction pour préparer ce dernier acide (379, note).

1621. Acide phtalique ($C^{16}H^6O^8$). — L'acide azotique, par une ébullition prolongée avec la naphthaline, la change en acide phtalique et acide oxalique :



On l'obtient d'ordinaire en oxydant par l'acide azotique le mélange de tétrachlorure de naphthaline et de tétrachlorure de chloronaphthaline que l'on obtient en traitant la naphthaline par le chlorate de potasse mêlé avec l'acide chlorhydrique. Soumis à l'action de la chaleur, il dégage de l'eau et de l'acide anhydre $C^{16}H^4O^6$, qui se sublime en longues aiguilles.

1622. Nitronaphthaline $C^{20}H^7AzO^4$. — Elle a été étudiée par Laurent. Quand on verse dans une grande capsule bien refroidie 600 grammes d'acide nitrique à 44° Baumé et 100 grammes de naphthaline, il se produit, sans dégagement de gaz, un liquide huileux qui se solidifie peu à peu (L. Troost); c'est la nitronaphthaline $C^{20}H^7AzO^4$. On la jette dans une terrine pleine d'eau, et on la purifie en la dissolvant dans l'alcool bouillant. Elle se dépose en écailles jaunes fusibles à 45°.

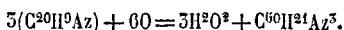
1623. Binitronaphthaline $C^{20}H^6(AzO^4)^2$. — Elle s'obtient en mettant peu à peu la nitronaphthaline dans l'acide azotique froid et marquant 51° Baumé. La matière se délite comme la chaux vive au contact de l'eau. On a ainsi des tables rhomboïdes jaune clair, fusibles à 185°.

On connaît encore la *trinitronaphthaline* et la *tétranitronaphthaline*.

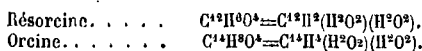
La binitronaphthaline, traitée par le sulfhydrate de sulfure de sodium, donne une matière colorante bleu violacé (L. Troost). C'est un moyen de reconnaître la binitronaphthaline et par suite de caractériser la naphthaline.

1624. Naphtylamine $C^{20}H^6AzH^5$. — La nitronaphthaline, traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque ou par le fer et l'acide acétique, se réduit comme la nitrobenzine $C^{20}H^7AzO^4 + 6H = 2H^2O^2 - C^{20}H^9Az$. C'est la *naphtylamine* qui fond à 50° et bout à 300°. Elle neutralise les acides.

1625. Rosanaphtylamine $C^{60}H^{21}Az^5$. — 3 équiv. de naphtylamine en perdant 6 H, donnent la rosanaphtylamine $C^{60}H^{12}(AzH^5)^3$, base d'une matière colorante pourpre avec dichroïsme :



PHÉNOLS DIATOMIQUES



1626. On connaît trois phénols diatomiques de la formule $C^{12}H^6O^4$.

1627. Oxyphénol ou Pyrocathéchine $C^{12}H^6O^4$. — On l'obtient dans la distillation sèche du *cachou*. Elle fond à 111°, bout à 240°. Elle se

PHÉNOLS DIATOMIQUES.

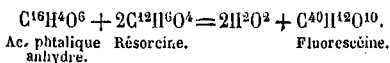
dissout dans l'eau et dans l'alcool. Elle cristallise en prismes droits à base rhombe. Elle joue le rôle d'acide faible vis-à-vis des alcalis.

1628. Résorcine $C^{12}H^6O^4$. — On la préparait autrefois en fondant, avec de la potasse caustique, certaines gommés résines, telles que le *galbanum*, l'*asa foetida*, la gomme ammoniacque, etc.

On l'obtient actuellement en fondant le phényldisulfite de potasse avec la potasse. L'acide phényl disulfureux s'obtient en chauffant à 200° la benzine avec un excès d'acide sulfurique.

La résorcine fond à 110° et bout à 270°.

1629. Fluorescéine. — **Éosine.** — La résorcine chauffée avec de l'acide phtalique anhydre donne la *fluorescéine*, remarquable par sa fluorescence (M. Baeyer) :

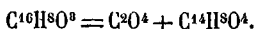


La *fluorescéine tétrabromée* présente une belle fluorescence rose et donne à la soie la teinte éclatante de l'aurore, de là son nom d'*éosine*.

1630. Hydroquinone $C^{12}H^6O^4$. — L'hydroquinone, isomère de la résorcine, est le type d'une classe de composés qui se distinguent des phénols proprement dits, en ce qu'ils donnent des aldéhydes par déshydrogénation. Elle se produit par l'action des corps hydrogénants, tels que l'acide iodhydrique ou l'acide sulfureux sur la quinone $C^{12}H^4O^4$, qui est son aldéhyde. Elle existe parmi les produits de la distillation sèche de l'acide quinique $C^{14}H^{12}O^{12}$ (Wöhler). Elle fond à 177°. Une température élevée la décompose en quinone $C^{12}H^4O^4$ et hydrogène. Les corps oxydants la transforment en *hydroquinone verte* $C^{12}H^4O^4(C^{12}H^6O^4)$, aiguilles vertes à reflets métalliques.

1631. Quinone $C^{12}H^4O^4$. — Elle résulte de l'oxydation de l'*acide quinique*, qui existe dans les quinquinas et que l'on obtient à l'état de quinate de chaux, comme produit accessoire de la préparation de la quinine. On oxyde l'acide quinique par un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique. Elle est très-soluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther. Elle fond à 100°; comme les aldéhydes, elle prend H^2 et donne l'hydroquinone.

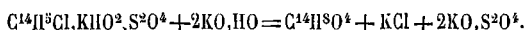
1632. Crésol diatomique. — **Orcine** $C^{14}H^8O^4$. — L'orcine s'obtient d'ordinaire en traitant par la chaux les lichens du genre *lecanora*, qui donnent d'abord de l'acide orsellique $C^{16}H^8O^8$; ce dernier se décompose au contact de l'excès de chaux en acide carbonique et en orcine :



L'orcine est un des produits de la préparation de l'érythrite.

La synthèse de l'orcine a été réalisée par le procédé général qui sert à produire les phénols en partant du carbure correspondant. En effet, en traitant le toluène chloré par l'acide sulfurique, on obtient l'acide *chlorocrésylsulfureux* $C^{14}H^7ClO^2S^2O^4$ que l'on transforme en chlorocrésyl-

sulfite de potasse. Ce dernier, traité par la potasse en fusion, a donné du chlorure de potassium, du sulfite de potasse, et le crésol diatomique ou orcine (Vogt et Henninger) :



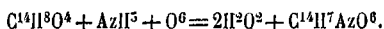
1633. Propriétés. — L'orcine cristallise en prismes obliques à base rhombe contenant 2 équiv. d'eau de cristallisation. Au contact de l'air, ces cristaux se colorent en rouge. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'orcine anhydre fond au-dessus de 100° et distille à 290°.

L'orcine en fusion décompose les carbonates alcalins.

Le chlore, le brome et l'iode, donnent avec l'orcine des produits de substitution. L'acide azotique donne l'orcine trinitrée $C^{14}H^5(AzO^4)^3O^4$.

Sa dissolution précipite le sous-acétate de plomb et le perchlorure de fer; elle s'oxyde sous l'influence de l'air et des alcalis. Elle forme, avec les acides, des éthers tels que l'éther diacétique et l'éther dibenzoïque.

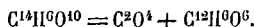
1634. Orcéine. $C^{14}H^7AzO^6$. — Sous l'influence de l'air et de l'ammoniaque, l'orcine se colore en violet et donne l'*orcéine*.



Cette matière est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool. Elle se colore en rouge par les acides et en violet bleuâtre par les alcalis. C'est le principe du tournesol que l'on obtient en faisant agir l'air, l'ammoniaque, ou l'urine putréfiée, et la potasse, sur les lichens tinctoriaux. La coloration se développe peu à peu dans la masse maintenue humectée d'urine. Lorsque la coloration est devenue très-vive, on ajoute de la craie au mélange et on en fait les *pains de tournesol*. L'*orseille*, obtenue d'une manière analogue, sert à teindre la soie et la laine en violet.

PHÉNOL TRIATOMIQUE.

1635. Phénol triatomique. — Pyrogallol ou acide pyrogallique ($C^{12}H^6O^6$). — Ce corps, découvert en 1831 par M. Braconnot, résulte de la distillation sèche de l'acide gallique à la température de 240°, il se dégage de l'acide carbonique :



Pour cette opération, on mélange l'acide gallique sec avec le double de son poids de pierre ponce pulvérisée, et on chauffe au bain de sable dans une cornue tubulée où passe un courant d'acide carbonique sec, qui entraîne l'acide au fur et à mesure qu'il se forme.

Il cristallise en aiguilles blanches d'une saveur amère. Il fond à 115° et bout à 240°. Il se dissout dans 2,5 d'eau. Sa dissolution se colore en brun à l'air, au contact de la potasse, en absorbant l'oxygène; cette propriété le fait employer pour l'analyse de l'air (63,3°).

Versé goutte à goutte dans un lait de chaux, il donne une coloration

rouge caractéristique. Il se colore en rouge par les sels ferriques et en bleu par les sels ferreux contenant des traces de sel ferrique.

Par oxydation en présence des acides, l'acide pyrogallique donne la *purpurogalline* $C^{40}H^{46}O^{18}$ (Aimé Girard), en dégageant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

Traité par l'acide phtalique anhydre, il donne la *galléine* qui teint les mordants d'alumine en violet brun et solide. La *galléine*, traitée par l'acide sulfurique à chaud, donne la *céruléine* qui teint les mordants en vert très solide.

L'acide pyrogallique réduit les sels d'or et les sels d'argent. De là son emploi en photographie, pour développer les images, en achevant la réduction des sels commencée par la lumière.

PHÉNOLS TÉTRATOMIQUES.

Les carbures d'hydrogène pyrogénés permette d'obtenir des composés qui correspondent à des phénols tétra ou penta-atomiques.

1636. Acénaphène $C^{24}H^{10}$. — L'acénaphène s'extrait des huiles lourdes de goudron de houille volatiles entre 280 et 340°. Il s'y trouve avec le fluorène $C^{26}H^{10}$, le phénanthrène $C^{28}H^{10}$ et l'anthracène, qui a la même formule. Il est soluble dans l'alcool bouillant et cristallise par refroidissement en prismes incolores, fusibles à 93° et bouillant entre 280° et 285°. Il se produit également par l'action de l'acétylène sur la naphthaline $C^{20}H^{18} + C^4H^2 = C^{24}H^{10}$.

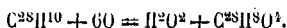
L'acénaphène donne, avec l'acide nitrique, l'acénaphène nitré. Avec l'acide sulfurique, il donne l'acide *acénaphtosulfureux*.

1637. Fluorène $C^{26}H^{10}$. — Ce carbure fond à 113°. On en dérive l'alcool fluorénique $C^{26}H^{18}(H^2O^2)$ qui fond à 153° et bout à 305° (M. Barbier).

1638. Anthracène $C^{28}H^{10}$. — Les produits solides des huiles lourdes débarrassées par compression à chaud de la naphthaline et des autres produits les plus fusibles sont soumis à la distillation. On recueille ce qui passe entre 340° et 360°; puis, après une rectification, on dissout ce produit dans l'huile légère de houille, et on soumet à plusieurs cristallisations successives, en débarrassant chaque fois par compression les cristaux des matières liquides adhérentes. On sublime enfin à la température d'ébullition, et on obtient des lamelles rhomboïdales incolores.

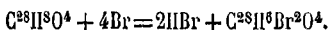
1639. Propriétés. — L'anthracène fond à 210° et bout à 350°. Sa densité de vapeur est 6,5 (L. Troost) et correspond à 4 vol.

Il est soluble dans l'alcool bouillant, mais insoluble dans l'alcool froid. Avec le chlore et le brome, il donne des anthracènes chlorés ou bromés. Les corps oxydants l'attaquent énergiquement en donnant des composés oxydés, parmi lesquels M. Anderson a surtout fait remarquer l'*oxyanthracène* ou *anthraquinone*:



1640. Anthraquinone $C^{28}H^{18}O^4 = C^{28}H^{16}(H^2O^2)(O^2)$. — L'anthraquinone paraît être un aldéhyde-phénol. Pour le préparer, on dissout l'anthracène dans l'acide acétique cristallisable, et on y ajoute une solution d'acide chromique dans l'acide acétique; il se forme de l'anthraquinone, qui cristallise en belles aiguilles jaunes fusibles à 273°. On arrive au même résultat par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique. L'anthraquinone donne avec le chlore, le brome ou l'acide azotique, des produits de substitution.

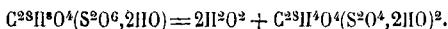
1641. Alizarine $C^{28}H^{18}O^8 = C^{28}H^{14}(H^2O^2)(H^2O^2)(O^4)$. — L'alizarine paraît être un phénol. L'anthraquinone traité par le brome donne l'anthraquinone bibromé :



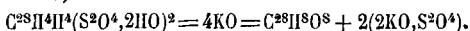
Ce corps, traité par la potasse, fournit l'alizarine (Graebe et Libermann)



Dans l'industrie, au lieu d'employer le brome, on traite l'anthraquinone par l'acide sulfurique concentré, et on obtient un acide *anthraquinodisulfureux* :



Celui-ci est transformé en anthraquinodisulfite de potasse, qui, chauffée avec de la potasse, donne l'alizarine :



C'est une réaction analogue à celle qui donne les phénols.

1642. Propriétés. — L'alizarine cristallise en aiguilles jaune rougeâtre, fusibles à 215° et volatiles entre 215° et 240°. On peut la sublimer dans un creuset de porcelaine chauffé au bain de sable. Elle est à peine soluble dans l'eau froide; elle se dissout mieux dans l'eau bouillante, dans l'alcool, l'esprit de bois, la benzine. Elle se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en rouge sang.

Les alcalis colorent en rouge violet la solution alcoolique d'alizarine. Avec la chaux, elle donne une coloration bleue.

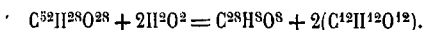
Elle se dissout à chaud dans la solution d'alun et s'en précipite par refroidissement. Le zinc en limaille réduit l'alizarine et redonne l'anthracène. L'alizarine forme avec l'alumine ou avec l'oxyde de fer des combinaisons insolubles (Laques).

1643. Nitralizarine. — L'acide hypoazotique en vapeur transforme l'alizarine sèche en *nitralizarine* $C^{28}H^{17}(AzO^4)O^8$. La nitralizarine se dissout dans le chloroforme et y cristallise en paillettes orangées à refletsver Elle est un peu soluble dans l'eau. Elle fond vers 200°. Elle se fixe sur les fibres textiles végétales en présence d'un mordant (M. Strobel, M. Perkin, M. Rosenstiehl). Les réducteurs en agissant sur la nitralizarine donnent une matière colorante bleue.

L'alizarine est la principale matière colorante de la garance; elle se fixe sur les étoffes par l'intermédiaire d'un mordant, alumine, oxyde de fer, etc.

1644. Garance. — L'alizarine a été découverte, en 1826, par Robiquet et Colin, dans la *racine de garance* (*rubia tinctorum*) que l'on cultive dans l'Orient, en Hollande, en Alsace, en Auvergne, près d'Avignon, de Naples, etc. Cette racine contient un liquide jaune d'autant plus foncé et plus riche en principe colorant que la plante est plus vieille. Ce jus contient l'acide *rubérythrique* mêlé avec des matières albuminoïdes, mucilagineuses.

Cet acide se dédouble lentement, au contact d'une matière azotée, analogue à la diastase, ou, par les acides, en glucose et *alizarine* :



La *garance du commerce* est la racine réduite en poudre par trituration et tamisage, puis conservée en tonneaux, où elle se colore peu à peu par suite de la décomposition que nous venons d'indiquer.

La *garancine* ou *charbon sulfurique de garance* s'obtient en traitant la racine de garance par son poids d'acide sulfurique : on laisse agir d'abord à la température ordinaire, puis on chauffe jusqu'à 100°. Les matières organiques attaquables sont carbonisées. Le charbon sulfurique, bien lavé, a un pouvoir tinctorial quadruple de celui de la garance brute.

La garancine commerciale contient, outre l'alizarine $C^{28}H^{8}O^8$ et la *purpurine* $C^{28}H^{8}O^{10}$, de la *pseudopurpurine* $C^{50}H^{8}O^{14}$ et de la *purpuroxanthine* isomère de l'alizarine (MM. Schutzenberger et Schiffert).

La garancine, épuisée par l'alcool bouillant, donne un liquide qui, en se refroidissant, abandonne des aiguilles jaune brun, mélange d'alizarine $C^{28}H^{8}O^8$ et de purpurine $C^{28}H^{8}O^{10}$. Pour séparer ces deux substances, on les redissout dans une dissolution bouillante d'alun : l'alizarine se précipite par refroidissement, la purpurine reste en dissolution.

1645. Purpurine. — La purpurine en solution alcoolique se colore en rouge par l'ammoniaque, tandis que l'alizarine se colore en violet.

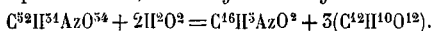
La purpurine peut résulter de l'oxydation de l'alizarine, comme l'a montré M. F. de Lalande, en oxydant l'alizarine par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique. Elle se produit également dans la réduction de la pseudopurpurine sous l'influence des réducteurs tels que l'acide iodhydrique.

La purpurine, par l'action des réducteurs, ne donne pas l'alizarine, mais la purpuroxanthine (M. Schutzenberger et Schiffert, M. Rosenstiehl).

INDIGO

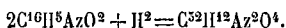
1646. Indigo $C^{16}H^8AzO^2$. — L'indigo paraît également devoir se rattacher aux phénols. Il s'extrait de plusieurs indigofera des Indes orientales et de l'Amérique du Sud. La plante coupée après la floraison et séchée au soleil est battue pour en détacher les feuilles qu'on met à macérer avec 2 volumes d'eau froide : on en extrait par pression un jus coloré en jaune que l'on agite au contact de l'air dans de larges cuves. La coloration se développe peu à peu, et on voit apparaître de gros flocons bleus que l'on égoutte et que l'on comprime dans des moules carrés. On obtient ainsi le brun d'indigo qui contient 60 pour 100 d'indigotine, 7 pour 100 de rouge d'indigo, 5 pour 100 d'eau, et des matières minérales. Suivant M. Schunck, l'indigo prend naissance par suite de la fer-

mentation qui se produit dans la cuve et détermine le dédoublement de l'*indican*, principe colorable, en *indigo* et *indoglucine* :

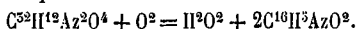


Pour purifier l'indigo, on l'épuise par l'eau bouillante, puis par l'alcool bouillant, et enfin par l'eau aiguisée par l'acide chlorhydrique ; il ne contient plus alors qu'un peu de silice. On achève la purification en le sublimant par petites portions entre deux verres de montre (M. Chevreul).

1647. Indigo blanc $C^{52}H^{12}Az^2O^4$. — Pour avoir l'indigo pur, on passe par l'indigo blanc soluble (M. Chevreul) : on agite dans un flacon bouché 1^p d'indigo pulvérisé avec 2^p de sulfate de protoxyde de fer, 3^p de chaux éteinte et 150^p à 200^p d'eau chaude. Il se forme par hydrogénation de l'indigo blanc soluble :



La liqueur limpide jaunâtre versée dans un flacon plein d'acide chlorhydrique privé d'air donne des flocons blancs $C^{52}H^{12}Az^2O^4$. Cette liqueur abandonnée à l'air donne peu à peu par déshydrogénation l'indigo bleu insoluble qui se précipite :

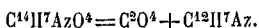


On peut encore obtenir l'indigo blanc en mettant l'indigo bleu impur dans une dissolution alcoolique de glucose, à laquelle on ajoute une dissolution de soude caustique pour dissoudre l'indigo réduit. La liqueur incolore versée dans un vase large se colore à l'air et dépose l'indigo bleu pur. L'indigo sert pour la teinture à la cuve.

1648. Propriétés. — L'indigo pur, ou *indigotine*, a pour formule $C^{16}H^3AzO^2$. C'est un solide bleu à reflets pourpres ; il devient rouge cuivre par frottement. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Si on chauffe l'indigo dans un têt recouvert d'un second têt semblable, il se produit des vapeurs intenses qui vont se condenser en aiguilles appartenant au prisme droit à base rhombe, à la surface de la masse chauffée et sur le têt supérieur.

Avec l'acide sulfurique de Nordhausen, il forme l'acide *sulfopurpurique* $2C^{16}H^3AzO^2, S^2O^6$ et l'acide *sulfindigotique* $C^{16}H^3AzO^2, S^2O^6$, employés en teinture (bleu de Saxe, etc.).

L'indigo, chauffé avec de la potasse hydratée, se transforme en acide *anthranilique* qui peut se dédoubler en acide carbonique et *aniline* :



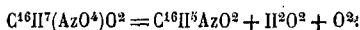
L'indigotine, traitée par l'acide azotique concentré, donne l'acide *nitrosalicylique* $C^{14}H^5(AzO^4)O^6$ et ensuite l'acide *picrique*.

1649. Isatine $C^{16}H^3AzO^4$. — L'indigotine chauffée dans une cornue (fig. 122) avec l'acide azotique étendu prend 2 équival. d'oxygène et se transforme en *isatine*, prismes hexagonaux rouge brun.

L'isatine traitée par l'acide sulfhydrique prend de l'hydrogène et donne l'*isathyde* $C^{52}H^{12}Az^2O^8$.

L'isatine dissoute dans l'eau et traitée par l'amalgame de sodium donne le *dioxindol* $C^{16}H^7AzO^4$, puis l'*oxindol* $C^{16}H^7AzO^2$ (MM. Knop et Baeyer); ce dernier, réduit par la poudre de zinc, a donné l'*indol* $C^{16}H^7Az$, corps fusible à 52°, soluble dans l'eau bouillante et doué de propriétés basiques.

MM. Emmerling et Engler ont produit des traces d'indigo en chauffant avec de la poudre de zinc et de la chaux sodée la nitroacétophénone :



PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MATIÈRES COLORANTES NATURELLES.

1650. Caractères généraux. — La plupart des matières colorantes employées appartiennent au règne végétal; elles existent dans les parties les plus diverses des plantes. Elles proviennent de matières colorables, dont la couleur se développe au contact de l'air et de la lumière. Un certain nombre d'entre elles, telles que l'indigotine, l'alizarine et l'hématoxyline, sont parfaitement définies et cristallisées; mais il en est un grand nombre qui sont amorphes.

Toutes les matières colorantes sont décomposées par une température de 160° prolongée; plusieurs peuvent distiller, comme l'alizarine et l'indigotine, si la chaleur est ménagée. Les matières colorantes volatiles ne sont pas altérées par les acides, même à la température de 100°. Cette propriété permet de les séparer des substances étrangères avec lesquelles elles sont toujours mélangées.

La lumière altère un grand nombre de matières colorantes, surtout en présence de l'air dont l'action prolongée détruit les couleurs, auxquelles il avait d'abord donné naissance. On appelle couleurs de *grand teint* les couleurs qui résistent longtemps à l'action de l'air et de la lumière; couleurs de *petit teint* celles qui passent rapidement.

Les corps oxydants (acide azotique, acide chromique) exercent sur les matières colorantes une action énergique. Le chlore et l'acide hypochloreux les décolorent rapidement; l'hypochlorite de chaux, versé dans le tournesol, ne le décolore pas immédiatement, mais, si on y verse une dissolution d'acide carbonique (eau de Seltz), il y a décoloration instantanée.

L'acide sulfureux forme en général une matière incolore qu'il faut enlever par des lavages, si on veut éviter que la couleur reparaisse: des violettes plongées dans un flacon d'acide sulfureux deviennent blanches, mais la matière colorante n'est pas détruite, car elles rougissent encore au contact des acides et verdissent au contact de l'ammoniaque.

Beaucoup de matières colorantes sont solubles dans l'eau, les autres sont solubles dans l'alcool, l'éther ou les essences: ainsi l'orcanette, insoluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool et dans le sulfure de carbone (on en profite pour colorer et vulcaniser du même coup les petits ballons en caoutchouc).

LAQUES. — Les matières colorantes se combinent aux oxydes métalliques et forment des laques: si dans une décoction bouillante de cochenille on ajoute de l'alumine gélatineuse, on constate que la masse jetée sur un filtre (818) donne un liquide incolore; toute la matière colorante est retenue par l'alumine.

1651. Hématoxyline $C^{16}H^7O^6 + 5H_2O$. — Ce principe se retire du bois de campêche (*hematoxylum campechianum*), grand arbre épineux de la famille des légumineuses, cultivé au Mexique. Il est expédié en grosses bûches qui pèsent jusqu'à 200 kilogrammes. En 1810, M. Chevreul en a retiré l'hématoxyline en faisant une décoction de bois de Campêche, évaporant cette décoction à

siccité, et reprenant par l'alcool. En 1842, M. Erdmann, en purifiant le produit par l'éther, a obtenu des cristaux jaune de miel, dont la formule est $C^{16}H^{17}O^6 + 3HO$. Leur solution aqueuse se colore au contact de l'air et de l'ammoniaque en brun rougeâtre; il s'est alors formé de l'hématéine $C^{16}H^{16}O^6$.

La solution alcoolique de campêche est jaune; versée dans l'eau distillée, elle donne une liqueur jaune. Elle produit dans l'eau ordinaire contenant du bicarbonate de chaux une coloration rose, puis rouge violacé. Elle donne avec l'ammoniaque une coloration violette, et avec la chaux une coloration bleue. Avec les sels de protoxyde de fer, elle donne une couleur noire.

1652. Acide carminique $C^{28}H^{40}O^{16}$. — Cette matière colorante existe dans un insecte, de la famille des crocus, cultivé sur les nopals (Mexique, Espagne, Algérie, Canada, Java). 1 hectare de nopal donne 500 kilogr. de cochenille, et 1 kilogr. de cochenille contient 140 000 insectes.

Pour extraire l'acide carminique, on épuise la cochenille en graines par l'éther, qui dissout les matières grasses; puis on en fait une décoction avec de l'eau: on précipite cette dissolution par l'acétate de plomb un peu acide; on lave le précipité à l'eau bouillante, et on décompose ensuite le carminate de plomb par l'acide sulfhydrique.

L'acide carminique est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La cochenille forme avec l'ammoniaque une matière violette appelée cochenille ammoniacale; le carminate d'ammoniaque soumis à l'action de la chaleur perd de l'eau et donne une *amide carminique*.

TEINTURE

1653. Teinture. — Les matières colorantes sont employées dans l'industrie pour donner aux fibres textiles diverses colorations. On y arrive par deux méthodes distinctes, d'où deux industries différentes: celle du *teinturier* et celle de l'*imprimeur sur étoffes*.

Dans la teinture, on communique aux fibres textiles une couleur uniforme. Dans l'impression, les couleurs sont appliquées sur certaines parties seulement de l'une des faces des tissus; elles y sont disposées de manière à former des dessins déterminés.

Dans la teinture, la matière colorante n'est pas seulement superposée aux fibres; elle doit former avec elles une véritable combinaison: aussi les fibres doivent-elles être d'abord débarrassées de tous les enduits qui les recouvrent naturellement, ou que la préparation des tissus y a introduits. De là la nécessité d'une opération préalable: le *blanchiment*.

Quant aux matières colorantes, elles doivent pénétrer dans le tissu pour le colorer uniformément; et quand elles y ont pénétré, elles doivent adhérer aux fibres pour résister au frottement et aux lavages. Ces matières doivent donc:

1° Être solubles au moment où elles sont en contact avec l'étoffe: car, si elles étaient insolubles, elles resteraient à la surface et seraient enlevées par un coup de brosse;

2° Devenir insolubles dès qu'elles ont pénétré dans le tissu, pour adhérer aux fibres et s'y fixer: car, si elles restaient solubles, un simple lavage à l'eau enlèverait la matière colorante; celle-ci sortirait de l'étoffe comme elle y est entrée.

Pour remplir la première condition, on n'emploie dans la teinture les couleurs toutes formées qu'autant qu'elles sont solubles; quant aux couleurs inso-

lubles, on en détermine la production par des réactions entre des liquides introduits dans l'étoffe.

La seconde condition nous fournit une division naturelle du sujet en deux parties : dans la première, nous étudierons les couleurs qui se fixent directement aux fibres textiles, en se combinant avec elles ; dans la seconde, nous nous occuperons de celles qui ne se fixent sur les fibres que par un intermédiaire (*mordant*), susceptible de s'unir à la fois aux fibres et à la matière colorante, de manière à les souder, pour ainsi dire, les unes aux autres.

1654. Couleurs se fixant directement. — Teinture par simple immersion. — Les fibres textiles ont la propriété de former avec certaines matières colorantes une combinaison insoluble. L'action du tissu sur les matières colorantes est facile à constater avec le rouge d'aniline. Dans un verre, on verse quelques gouttes de rouge d'aniline et de l'eau. On y trempe un écheveau de soie ; celui-ci se colore, tandis que l'eau est rapidement décolorée, tant est grande l'action du tissu sur la couleur, qui devient insoluble. La plupart des couleurs d'aniline et le jaune de l'acide picrique se fixent de même sur la soie par simple immersion ; le coton se teint de même par le sulfate d'indigo.

Le problème n'est pas toujours aussi simple, car beaucoup de matières colorantes susceptibles de se fixer sur les fibres sont insolubles ; voyons comment on s'y prendra pour les faire pénétrer dans le tissu.

1655. Carthame. — On prend les fleurs de carthame, on les lave à l'eau froide pour enlever les matières étrangères solubles dans l'eau, puis on les traite par un bain de carbonate de soude à $\frac{1}{15}$, qui dissout la matière colorante. On obtient ainsi une dissolution brune que l'on filtre. Si on plonge dans ce liquide un écheveau de coton mouillé et qu'on ajoute de l'acide acétique, le coton sort coloré en rose. Le coton a fait ici l'analyse du bain, il a séparé la matière colorante rose insoluble des matières colorantes brunes solubles. — Pour avoir une couleur plus pure, on traite le coton teint par du carbonate de soude qui enlève la couleur et fournit un nouveau bain parfaitement pur, avec lequel on colore la soie, les bonbons, les dragées, les fleurs artificielles, etc.

1656. Cuve d'indigo. — On peut aussi utiliser, dans la teinture, la propriété que possède, par exemple, l'indigo blanc soluble de devenir insoluble en s'oxydant. On forme une dissolution d'indigo blanc (*cuve d'indigo*) comme au § 1647, ou en mêlant à l'indigo pulvérisé de l'hydrosulfite de soude et la quantité de chaux ou de soude nécessaire pour dissoudre l'indigo réduit (MM. Schützenberger et de Lalande). Un tissu qu'on y plonge et qu'on expose ensuite à l'air se colore en bleu. Dans l'industrie, on active cette transformation de l'indigo blanc en indigo bleu par les agents oxydants, tels que l'hypochlorite de chaux, en solution étendue, au contact d'acides.

1657. Teinture par double décomposition. — Bleu de Prusse. — Quelquefois la teinture résulte d'une double décomposition. C'est ainsi que, pour teindre en bleu de Prusse, on trempe d'abord le tissu dans le cyanure jaune, puis dans le sulfate de peroxyde de fer ; il se forme sur le tissu du bleu insoluble. On agite l'étoffe dans le bain pour avoir une teinte régulière.

1658. Jaune du chrome. — Pour teindre le coton en jaune, on le plonge d'abord dans une dissolution d'azotate de plomb, puis dans une dissolution de chromate de potasse. On obtient ainsi une belle teinte jaune solide.

1659. Noir. — On n'arriverait pas à une teinture résistante, si on trempait

le tissu dans un bain contenant la matière colorante toute formée. Ainsi l'encre s'obtient en mêlant du sulfate de fer avec une infusion de noix de galle (1499); mais la couleur noire des tissus qu'on plongerait dans l'encre pourrait s'enlever par des lavages, tandis que, si l'on imprègne le tissu d'acétate de protoxyde de fer et qu'on le plonge ensuite dans l'infusion de noix de galle, la couleur qui se développe à l'air sur le tissu résiste à tous les lavages. On teint aussi en noir par immersion successive dans l'extrait du bois de Campêche et dans l'acétate de cuivre.

1660. Couleurs se fixant par un mordant. — Certaines matières colorantes, même dissoutes (comme l'alizarine), ne peuvent se combiner directement avec les fibres et former avec elles un composé insoluble : dans ce cas, on a recours à une substance intermédiaire appelée *mordant*, qui peut s'unir aux fibres textiles et former, avec les matières colorantes, un composé insoluble appelé *laque*. Nous avons déjà vu que l'alumine enlève la cochenille à ses dissolutions.

La teinture exige alors deux opérations : 1° le *mordantage*, qui consiste à imprégner le tissu d'un mordant, l'acétate d'alumine, par exemple ; 2° la *teinture*, qui consiste à plonger le tissu ainsi préparé dans la couleur qu'il s'agit de fixer. Le mordant sert d'intermédiaire entre le tissu et la matière colorante. Le mordantage de la laine se fait à la température de l'ébullition; celui du coton, du lin et du chanvre, à 35° environ; celui de la soie, à la température ordinaire.

Les principaux mordants employés sont les acétates d'alumine, de fer, de plomb, de cuivre, et les chlorures d'étain; ils cèdent facilement leurs oxydes aux fibres; leurs acides sont volatils.

L'alumine et l'oxyde d'étain sont des mordants incolores et, par suite, ne modifient pas la couleur primitive des matières colorantes.

Il n'en est pas de même avec les acétates de fer ou de cuivre, qui sont utilement employés pour produire des teintes particulières. Ainsi la garance donne avec l'alumine des roses et des rouges; avec l'oxyde de fer, elle donne des violets et des noirs; enfin des teintes puce et marron avec un mélange des deux oxydes.

1661. Couleurs composées. — Le problème général de la teinture consiste à donner à un tissu la couleur exacte que possède un échantillon. On y parvient au moyen du mélange des couleurs rouge, bleu, jaune, c'est-à-dire des couleurs primitives. Ainsi : rouge et bleu donnent du violet; le bleu avec le jaune donne du vert, etc.

On obtient des tons différents d'une même couleur en mêlant à cette couleur des proportions croissantes de noir. C'est ainsi qu'en mêlant au bleu $\frac{1}{10}$, $\frac{2}{10}$, $\frac{3}{10}$ de noir, on obtient les différents tons du bleu.

Il faut toujours que la couleur du bain de teinture soit au-dessous de la teinte que l'on doit obtenir. On fait monter le ton en laissant le tissu longtemps immergé dans le bain. De plus, la couleur du tissu humide n'est pas identique à celle du tissu sec : de là, l'habitude qu'ont les teinturiers de tortiller vivement le bout du tissu pour en exprimer l'eau et juger si l'étoffe aura bien la couleur de l'échantillon.

1662. Usages. — Les diverses matières colorantes ne sont pas employées aux mêmes usages : pour les tapisseries, les vêtements et toutes les étoffes d'ameublement qui ne doivent pas être renouvelées souvent, on emploie

des couleurs qui résistent à l'air, à la lumière et aux lavages; ce sont les couleurs de grand teint; telles que la garance, l'indigo, le jaune de chrome. On emploie les couleurs plus altérables, telles que les magnifiques couleurs dérivées de l'aniline ou le carthame, le bleu de Prusse, le jaune de curcuma, etc. (couleurs de petit teint), pour les tissus légers destinés à durer peu et à changer avec la mode; on leur demande de l'éclat plutôt que de la solidité.

1663. Impression sur étoffes. — Au lieu de donner, comme dans la teinture, une couleur uniforme à toute la matière textile, on se propose de déposer sur l'une des faces seulement du tissu, dans des endroits déterminés à l'avance, des couleurs pareillement déterminées, de manière à former des dessins. C'est une espèce de peinture.

Originnaire de l'Inde et de la Perse, l'industrie des toiles peintes (*Indiennes, Perses*) fut importée en Europe, à la fin du dix-septième siècle, par les Hollandais. Elle se développa bientôt en Suisse et en Angleterre, et de là se répandit en Allemagne, en France, en Portugal, etc. Le pinceau dont on se servait dans l'origine fut remplacé par des planches de bois gravées en relief, et des planches ou rouleaux en cuivre gravés en creux (*fig. 426*).

1664. Matières colorantes solubles. — L'impression des matières colorantes solubles se fait par immersion. Mais, comme on ne veut déposer la couleur qu'en des points déterminés, on prépare l'étoffe d'une manière différente suivant que la couleur se fixe avec ou sans mordant.

1665. 1° Impression sur mordants. — Pour les couleurs qui ne se fixent pas directement, on imprime des mordants convenables sur les points que l'on veut colorer et on teint ensuite par immersion. Les couleurs ne se fixent qu'aux endroits où il y a un dépôt de mordant; un lavage enlève la couleur dans tous les autres points (ex. : garance, etc.).

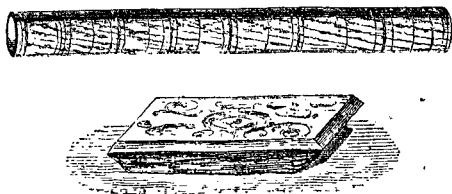


Fig. 426. — Planche et cylindre pour l'impression des tissus.

1666. 2° Impression avec réserves ou résistes. — Pour les couleurs qui se fixent directement, on colore les étoffes par immersion, après avoir recouvert les parties que l'on veut préserver de matières qui empêchent la couleur de s'y fixer. Ces matières sont appelées des *réserves* ou des *résistes*. Ainsi le calicot dont la surface est imprégnée en certains points d'acétate de cuivre épaissi peut être plongé dans une cuve d'indigo blanc sans se colorer aux points recouverts, parce que l'indigo blanc, au contact des sels de cuivre, passe à l'état d'indigo bleu insoluble, et incapable de se fixer sur ce tissu. On enlève les réserves après la teinture.

1667. Matières colorantes insolubles. — Les matières colorantes insolubles toutes préparées s'appliquent par les procédés suivants :

1668. 1° Couleurs vapeurs. — On applique sur les points que l'on veut colorer des laques d'alumine ou d'oxyde d'étain, épaissies au moyen d'une dissolution de gomme du Sénégal, à laquelle on ajoute une petite quantité d'acide volatil. L'impression faite, on soumet le tissu à l'action de la vapeur d'eau pour fixer la matière colorante. L'acide volatil est chassé, la laque se fixe

alors sur la fibre. La chaleur et l'humidité facilitent la combinaison de la couleur avec la fibre et l'oxyde.

1669. 2° Fixage à l'albumine. — Quelquefois on emploie l'albumine pour fixer les couleurs insolubles telles que l'oxyde de chrome, l'oxyde brun de manganèse, etc. On délaye la poudre dans une dissolution d'albumine, additionnée d'une petite quantité de gomme du Sénégal, et on imprime la pâte à la planche ou au rouleau (*fig. 426*); ensuite, on chauffe à 75° environ; l'albumine se coagule et fait adhérer la couleur au tissu. Ce procédé s'applique aux tissus légers et de peu de duréc.

1670. Rongeants. — **1° Sur mordants.** — On peut obtenir des dessins sur une étoffe recouverte uniformément d'un mordant en opérant de la manière suivante : Après avoir appliqué le mordant sur toute l'étoffe, on le détruit sur certains points déterminés au moyen de substances appelés *rongeants* et qui sont des mélanges d'acides, épaissis par de la gomme et de la terre de pipe et capables de dissoudre les oxydes.

Exemple. — Sur une étoffe mordancée à l'acétate de cuivre, et que l'on veut teindre en bleu par un bain de campêche, on imprime un rongeant (d'acides tartrique, oxalique et sulfurique mélangés) sur tous les points où l'on veut enlever le mordant, on laisse sécher, puis on lave; le mordant dissous par l'acide disparaît aux points rongés. L'étoffe passée ensuite dans le bain de campêche ne se teint qu'aux points mordancés.

1671. 2° Rongeant sur couleur. — Les rongeants peuvent également être employés pour obtenir des dessins sur une étoffe teinte uniformément.

1er Exemple. — *Rongeant sur indigo.* — On utilise la propriété de l'acide chromique de céder facilement son oxygène qui détruit les matières colorantes. Après avoir teint une étoffe en indigo, on la trempe dans une dissolution de bichromate de potasse et on laisse sécher. Si on imprime alors en certains points un rongeant d'acides tartrique et oxalique, on y met l'acide chromique en liberté, et la couleur bleue y disparaît immédiatement.

2e Exemple. *Enlevage sur un fond turc.* — Sur une étoffe teinte uniformément par la garance en rouge turc, rouge d'Andrinople, on imprime un mélange d'acide tartrique et d'acide oxalique, et on plonge ensuite dans un bain de chlorure de chaux. La couleur se détruit partout où l'acide a fait dégager du chlore.

CHAPITRE IX

ALCALIS ORGANIQUES. — ALCALIS DES QUINQUINAS : QUININE, CINCHONINE,

ALCALIS DES STRYCHNOS : STRYCHNINE, RRUCINE.

ALCALIS DE L'OPIMUM : MORPHINE, CODÉINE, ETC. — ALCALI DES TABACS

ALCALI DES OMBELLIFÈRES. — ALCALI DE LA BELLADONE.

ALCALIS ORGANIQUES

1672. Généralités. — Nous avons vu que l'on pouvait obtenir par synthèse, en partant des alcools et des phénols, un grand nombre d'alcalis organiques. Il en est d'autres que l'on connaît depuis longtemps mais dont on ignore encore la place.

Les alcalis naturels existent combinés avec des acides végétaux dans les papavéracées, les solanées, les ombellifères, etc.

Ils ont une action énergique sur l'économie animale. Ce sont des poisons très-violents ; certaines plantes doivent à leur présence leurs propriétés vénéneuses ; la médecine en utilise plusieurs qui, à très-faible dose, agissent d'une manière heureuse dans quelques maladies.

Sertuerner a, le premier, tiré du règne organique une substance cristalline ayant le caractère des alcalis. Depuis la découverte de cette substance appelée *morphine*, et tirée de l'opium, on a trouvé dans les végétaux un grand nombre d'autres alcalis, tels que la *nicotine* dans le tabac, la *strychnine* dans la noix vomique, la *quinine* et la *cinchonine* dans l'écorce des quinquinas, etc.

Tous ces alcalis se comportent comme l'ammoniaque ; ils peuvent s'unir directement aux hydracides, mais ils ne se combinent avec les oxacides qu'en prenant un équivalent d'eau.

Leurs chlorures forment, avec le bichlorure de platine, des chlorures doubles cristallisés.

Les sulfates, azotates, acétates et chlorhydrates de ces alcalis, sont solubles. Ils forment au contraire des sels neutres insolubles avec les acides oxalique, tartrique, gallique et tannique. De là l'emploi du tannin et du thé comme contre-poisons de ces corps.

Les alcalis naturels sont en général solides et fixes. Quelques-uns, cependant, sont liquides et volatils, comme la nicotine. Ceux qui sont liquides et volatils ne contiennent pas d'oxygène. Ils sont peu solubles dans l'eau, mais très-soluble, dans l'alcool bouillant : leur solubilité dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine, varie de l'un à l'autre. Ils ont une saveur âcre et amère.

Tous les alcalis contiennent de l'azote, aussi se décomposent-ils sous l'influence de la chaleur seule, ou en présence de la potasse, en dégagant

des vapeurs d'ammoniaque ordinaire ou d'ammoniaques composées.

Leur constitution est inconnue; on suppose qu'ils se rattachent au type ammoniacque, et qu'ils présentent une composition analogue à celle de la *névrine*; ce seraient des amines d'alcools polyatomiques.

Les alcalis dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière, sauf la *cinchonine* et la *quinidine*, qui dévient à droite.

1673. Extraction. — Le mode d'extraction des alcaloïdes diffère suivant qu'ils se trouvent à l'état de sels insolubles, comme la quinine et la cinchonine qui sont combinées avec les acides quinique et tannique, ou à l'état de sels solubles, comme la morphine et la nicotine, qui existent à l'état de méconate de morphine ou de malate de nicotine.

Dans le premier cas, on épuise le végétal par l'acide chlorhydrique étendu qui entraîne la base à l'état de chlorhydrate soluble. Celui-ci, traité par la chaux, laissera déposer l'alcaloïde, que l'on reprendra par l'alcool bouillant. Si l'alcaloïde existe dans la plante à l'état de sel soluble, on épuisera le végétal par l'eau; on précipitera par le carbonate de soude l'alcali dissous, et on le purifiera en le redissolvant dans l'alcool.

1674. Alcalis des quinquinas. — Les écorces de quinquina employées comme fébrifuges contiennent plusieurs alcalis naturels: 1° la *quinine* $C^{40}H^{24}Az^2O^4$ et la *cinchonine* $C^{40}H^{24}Az^2O^2$, découvertes par Pelletier et Caventou; 2° la *quinidine*, isomère de la quinine, et la *cinchonidine*, isomère de la cinchonine. M. Pasteur a constaté que les sulfates de ces bases donnent, sous l'influence de la chaleur, deux nouveaux isomères, la *quinicine* et la *cinchonicine*.

La quinine et la cinchonine sont les seules importantes. Elles sont combinées avec l'acide *quinique* $C^{14}H^{12}O^{12}$ et avec l'acide *quinotannique* $C^{84}H^{48}O^{42}$. Ces alcalis sont très-inégalement répandus dans les diverses espèces de quinquina.

1 KILOGR. D'ÉCORCE DONNE :	SULFATE DE QUININE.	SULFATE DE CINCHONINE.
Quinquina jaune (<i>cinchona calisaya</i>).	50 gr. à 52 gr.	6 gr. à 8 gr.
Quinquina rouge (<i>cinchona succirubra</i>).	20 gr. à 25 gr.	8 gr. à 12 gr.
Quinquina gris (<i>cinchona nitida</i>).	6 gr.	12 gr.

1675. Quinine $C^{40}H^{24}Az^2O^4$. — Pour préparer la quinine, on emploie de préférence le quinquina jaune. L'écorce pulvérisée et épuisée à la température de l'ébullition par l'acide chlorhydrique étendu. La liqueur, filtrée et traitée par la chaux en excès, laisse déposer la quinine et la cinchonine avec du quinate, du quinotannate de chaux et les matières colorantes. Ce précipité, desséché par pression, est épuisé par l'alcool bouillant qui dissout la quinine, la cinchonine et les matières colorantes. La solution alcoolique est évaporée, puis on traite le résidu par l'acide sulfurique faible et chaud, qui donne par refroidissement des cristaux de sulfate de quinine brut; l'eau mère retient le sulfate de cinchonine. On décolore le sulfate de quinine par le noir animal et on le purifie par plusieurs cristallisations.

Pour extraire la quinine de ce sulfate, il suffit de traiter le sel par l'ammoniaque; la quinine précipitée est redissoute dans l'alcool, d'où elle se dépose en cristaux par simple addition d'eau.

1676. Propriétés. — La quinine a été découverte en 1820 par Pelletier et Caventou: c'est une poussière blanche, cristalline, inodore, d'une saveur amère, soluble dans 400 parties d'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa dissolution aqueuse verdit le sirop de violette.

Elle forme, avec presque tous les acides, des sels cristallisables. Le plus important de ces sels est le sulfate de quinine, employé en médecine comme fébrifuge.

1677. Sulfate basique de quinine $(C^{40}H^{24}Az^2O^4,HO)^2S^2O^6 + 14HO$. — Il se présente en aiguilles minces, longues, légèrement flexibles. C'est un sel très-amer. Il se dissout dans 740 parties d'eau froide et dans 30 parties d'eau bouillante. La solution bleuit le tournesol rouge; elle dévie à gauche le plan de polarisation.

Une dissolution de sulfate de quinine, à laquelle on ajoute de l'eau de chlore, puis un excès d'ammoniaque, prend une teinte verte caractéristique. La quinine sature 2 équivalents d'acide monobasique.

La dissolution de sulfate de quinine traitée par une dissolution d'iode donne des lamelles minces à reflets métalliques verts; ces lames sont presque incolores par transparence, et cependant, superposées en croix, elles interceptent la lumière.

Le sulfate de quinine, délayé dans l'eau froide et additionné d'acide sulfurique, donne le sulfate neutre de quinine, liquide à reflets bleus.

1678. Usages. — Le sulfate de quinine est un très-bon fébrifuge; on l'emploie également contre les rhumatismes articulaires, contre la goutte et les accidents cérébraux. A petite dose (0^{gr}, 20), le sulfate de quinine active la respiration et la circulation; à dose plus forte, il trouble la vue et donne des bourdonnements d'oreilles; il peut enfin occasionner des mouvements convulsifs et amener la paralysie.

1679. Cinchonine. — La cinchonine est le produit accessoire de la préparation de la quinine, dont elle se distingue par son insolubilité dans l'éther et la plus grande solubilité de son sulfate dans l'eau. La solution dévie à droite, c'est-à-dire en sens contraire de la quinine.

1680. Alcalis des strychnos. — **Strychnine** $C^{42}H^{22}Az^2O^4$ et **Brucine** $C^{46}H^{26}Az^2O^8$. — La noix vomique, la fève de Saint-Ignace, contiennent, unis à l'acide *igasurique*, deux alcaloïdes découverts par Pelletier et Caventou. La strychnine s'extrait de la noix vomique par un procédé semblable à celui que l'on emploie pour extraire la quinine du quinquina (épuisement par l'acide chlorhydrique; précipitation par la chaux des alcaloïdes, que l'on redissout dans l'alcool bouillant). La strychnine brute contient toujours de la brucine.

Pour séparer ces deux alcaloïdes, on les transforme en azotates; l'azotate de strychnine, moins soluble que l'azotate de brucine, se dépose le

premier en fines aiguilles : l'azotate de brucine ne cristallise que plus tard. On les sépare de l'acide azotique par l'ammoniaque, et on les fait cristalliser par dissolution dans l'alcool bouillant.

La strychnine cristallise en octaèdres droits à base rectangle; elle est incolore et très amère, soluble dans 2500 parties d'eau, soluble dans l'alcool; c'est un poison violent qui, à très petite dose, donne des accès de tétanos.

Un sel de strychnine auquel on ajoute une goutte d'acide sulfurique, puis une goutte de bichromate de potasse, prend une coloration verte caractéristique.

La brucine cristallise en prismes obliques à base rhombe, contenant 8 équivalents d'eau. Elle donne avec l'acide azotique concentré une coloration rouge que ne produit pas la strychnine.

1681. Alcalis de l'opium. — L'opium est le suc des capsules du pavot blanc; on l'obtient en incisant ses capsules encore vertes; il en sort (fig. 427) un suc laiteux en larmes qui se dessèchent du jour au lendemain. Ces larmes sont réunies en forme de pains.

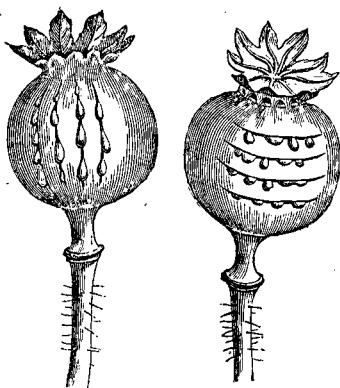


Fig. 427. — Suc opiacé s'écoulant des capsules incisées du pavot.

Le pavot blanc est cultivé depuis les temps les plus reculés pour l'extraction de l'opium en Asie Mineure, en Perse, aux Indes, en Égypte, etc.

L'opium de Smyrne est d'ordinaire en masses molles fauves, noircissant à l'air et contenant de 10 à 15 pour 100 de morphine. L'opium de Constantinople en contient de 7 à 10 pour 100. Les opiums d'Égypte, de Perse, sont moins riches et moins purs en morphine.

L'opium agit à faible dose comme soporifique; à dose plus forte, il agit comme poison narcotique. Il doit ses propriétés à six alcaloïdes dont l'action physiologique, étudiée par M. Cl. Bernard, a donné les résultats suivants :

POUVOIR SOPORIFIQUE.

Narcéine.
Morphine.
Codéine.

POUVOIR CONVULSIVANT.

Thébaïne.
Papavérine.
Narcotine.
Codéine.
Morphine.
Narcéine.

POUVOIR TOXIQUE.

Thébaïne.
Codéine.
Papavérine.
Narcéine.
Morphine.
Narcotine.

Ils sont unis à divers acides, parmi lesquels l'acide méconique $C^{14}H^{14}O^{14}$.

1682. Morphine $C^{17}H^{19}AzO^6 + 2H_2O$. — Les pains d'opium, coupés en tranches, sont épuisés par l'eau. La solution évaporée à consistance

sirupeuse est mêlée avec du carbonate de soude pulvérisé; il se forme du méconate de soude et les alcaloïdes sont précipités. Le précipité est traité par l'acide acétique chaud qui dissout la morphine et laisse la narcotine. On filtre, on décolore par le noir animal et on sature ensuite par l'ammoniaque. La morphine est purifiée par cristallisation dans l'alcool.

La morphine cristallise en prismes droits à base rhombe, d'une saveur amère; elle est soluble dans 500 fois son poids d'eau bouillante, elle se dissout dans l'alcool. Chauffés à 100°, les cristaux perdent 2 équiv. d'eau.

La morphine en solution alcoolique réduit un certain nombre de composés, comme l'acide iodique, par exemple.

La morphine en petite quantité produit dans une dissolution de perchlorure de fer une coloration bleue caractéristique. Les cristaux de morphine, arrosés d'acide azotique, prennent une couleur rouge orangé.

Le chlorhydrate de morphine $C^{54}H^{10}AzO^6, HCl + 3H^2O^2$ cristallise en aiguilles soyeuses solubles dans 1 partie d'eau bouillante ou dans 16 parties d'eau froide. Il est très employé en médecine comme sédatif. 0^{er},02 de ce sel injecté sous la peau avant l'inhalation du chloroforme aide à produire l'insensibilité nécessaire pour les opérations chirurgicales de longue durée; on évite de cette façon les dangers de mort qu'occasionne l'emploi de grandes quantités de chloroforme.

1683. Codéine $C^{56}H^{24}AzO^6 + H^2O^2$. — La codéine se retire de la dissolution d'où l'on a précipité la morphine par l'ammoniaque. On concentre cette liqueur et on précipite la codéine par la potasse; on la lave, puis on la dissout dans l'éther.

Dans l'éther ordinaire, elle cristallise en prismes droits à base rhombe contenant 2 équivalents d'eau; et en octaèdres droits à base rhombe anhydres dans l'éther anhydre. Elle se dissout dans 80 parties d'eau froide. L'eau bromée versée en excès sur la codéine en poudre donne un précipité jaune de codéine tribromée.

1684. Narcotine $C^{44}H^{25}AzO^{14}$. — Elle s'extrait du résidu épuisé par l'acide acétique dans la préparation de la morphine; on la dissout par l'alcool bouillant. Elle cristallise en prismes droits à base rhombe. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les cristaux de narcotine arrosés d'acide sulfurique nitreux se colorent en rouge.

1685. Alkali des tabacs. — Nicotine $C^{20}H^{14}Az^2$. — Pour la préparer, on épuise le tabac par l'eau bouillante. L'extrait évaporé à consistance sirupeuse est mêlé avec le double de son poids d'alcool (qui dissout la nicotine); on évapore, on reprend le résidu par de nouvel alcool, et on ajoute ensuite à la liqueur concentrée de la potasse et de l'éther qui dissout la nicotine mise en liberté par la potasse. La solution éthérée donne, avec l'acide oxalique, l'oxalate de nicotine. Ce sel, décomposé par la potasse, donne la nicotine qu'on reprend par l'éther. On chasse ensuite l'éther au bain-marie, et on distille dans un courant de gaz hydrogène, en recueillant ce qui passe au-dessus de 180° (Schlœsing),

La nicotine est un liquide incolore d'une odeur pénétrante; sa densité est 1,055. Elle brunit à l'air, elle dévie à gauche le plan de polarisation.

Elle bout vers 240°; elle est déjà volatile à la température ordinaire; sa densité de vapeur est 5,6. — Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; c'est un des poisons les plus violents.

Pour doser la nicotine dans les tabacs, M. Schlœsing épuise par de l'éther ammoniacal les feuilles hachées; il chasse ensuite par évaporation l'éther et l'ammoniaque, et dose la nicotine par les méthodes alcalimétriques. On trouve ainsi, pour 100 parties de tabac sec :

TABAC.	NICOTINE:	TABAC.	NICOTINE.
Lot	7,96	Alsace	3,21
Lot-et-Garonne . .	7,54	Virginie	6,87
Nord	6,58	Kentucky	6,09
Ille-et-Vilaine . .	6,29	Maryland	2,20
Pas-de-Calais . . .	4,94	Havane	2,00

Les tabacs qui contiennent beaucoup de nicotine sont employés pour le tabac en poudre; les tabacs à fumer sont moins riches en nicotine.

1686. Alkali des ombellifères. — Conicine $C^{16}H^{18}Az$. — Elle s'extrait de la grande ciguë (*conium maculatum*). On distille les fruits avec de la soude et on sature le produit avec l'acide sulfurique. Le sulfate est dissous ensuite dans l'éther; on en sépare la conicine en la distillant avec de la soude. C'est un liquide incolore, oléagineux, bouillant vers 215°. C'est un poison très violent : 0^r,10 paralyse les muscles et cause la mort par asphyxie.

Elle a été obtenue artificiellement par la distillation sèche de la *butyraldéhyde-ammoniaque*.

1687. Alkali de la belladone. — Atropine $C^{54}H^{83}AzO^6$. — Elle s'extrait par alcool de la racine de belladone pulvérisée; on la purifie en la précipitant par une base et la redissolvant dans un acide, pour la reprécipiter et la redissoudre dans l'alcool, d'où elle cristallise en aiguilles déliées.

Elle est soluble dans 300 parties d'eau froide, très soluble dans l'alcool; elle se volatilise à 140°. C'est un poison violent.

Le sulfate d'atropine est employé en médecine pour produire la dilatation de la pupille (une goutte d'une solution de 0^r,20 de sulfate d'atropine dans 52 grammes d'eau).

1688. Recherche des alcaloïdes dans le cas d'empoisonnement. — M. Stas a donné un procédé pour reconnaître les alcaloïdes dans le cas d'empoisonnement, même longtemps après la mort. Il se fonde sur ce que les alcaloïdes résistent à la décomposition, même en présence des matières organiques en putréfaction.

Le foie, le cœur et les poumons, divisés en menus fragments, sont chauffés à 70° avec 2 volumes d'alcool concentré et 2 grammes d'acide tartrique. On laisse refroidir, on filtre, on lave le précipité avec de l'alcool concentré et on évapore le liquide à froid dans le vide.

Le liquide acide, traité par un excès de carbonate de soude, abandonne l'alcali que l'on reprend par un grand excès d'éther. On le transforme de nouveau en sel, d'où on précipite l'alcali par du carbonate de potasse; on reprend enfin par l'alcool absolu qui donne l'alcali par évaporation. On peut alors en constater les réactions caractéristiques.

CHAPITRE X

ALBUMINE. — CASÉINE. — LAIT. — FIBRINE. — MYOSINE. — OSSÉINE.
GÉLATINE. — SANG. — HÉMOGLOBINE. — BILE. — URINE. — URÉE. — ACIDE URIQUE.

1689. Généralités. — Les composés que l'on rencontre dans les organes des animaux sont en général des corps analogues aux *amides* que nous avons étudiés. Il en est un certain nombre que l'on n'a pas encore produits artificiellement (albumine et des analogues), mais il en est beaucoup que l'on a déjà obtenus par synthèse.

1690. Matières albuminoïdes. — On donne ce nom à des substances azotées que leur composition et leurs propriétés rapprochent de l'albumine contenue dans le blanc d'œuf et dans le sang. Les principales matières albuminoïdes sont : l'*albumine*, la *fibrine* et la *caséine*.

Les matières albuminoïdes que l'on rencontre dans les organes des animaux paraissent avoir été empruntées par ces derniers aux végétaux dont ils se nourrissent. Nous avons déjà constaté que la farine malaxée avec l'eau donne : 1° un liquide contenant de l'*albumine*, 2° de l'*amidon* et 3° du *gluten*.

L'*albumine* de la farine est identique avec celle du blanc d'œuf et du sérum du sang. Le gluten cède à l'alcool bouillant de la *caséine*, et laisse, comme résidu, de la *fibrine*, identique à celle du sang.

Les graines, les racines, les herbes qui servent d'aliments aux animaux, contiennent des matières analogues.

1691. Propriétés générales. — Les matières albuminoïdes sont amorphes ; elles se présentent sous deux états : 1° à l'état soluble, dans les sucs végétaux, dans le sang, le lait et divers autres liquides animaux ; 2° à l'état insoluble, lorsqu'elles ont été coagulées par les acides, par la chaleur, etc.

A l'état soluble, elle dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière. Elles sont insolubles dans l'alcool et l'éther. Elles se dissolvent dans les solutions alcalines étendues ; l'acide acétique les précipite de ces dissolutions.

L'acide chlorhydrique concentré et chaud dissout les matières albuminoïdes en leur donnant, au contact de l'air, une couleur violette.

Abandonnées au contact de l'air, elles subissent la fermentation putride.

CHALEUR. — Elles se décomposent sous l'influence de la chaleur en répandant une odeur désagréable : il se dégage de l'acide carbonique, de l'ammoniac, des ammoniacs composées de la série grasse et de la série benzoïque, des carbures d'hydrogène et des produits oxygénés.

1692. Constitution des matières albuminoïdes.— On les a souvent regardées comme dérivant d'un même principe inconnu que l'on appelait la *protéine*, et on les désignait sous le nom de substances *protéiques* (Mùlder).

La constitution des matières albuminoïdes ne peut être établie que par la connaissance exacte de tous les produits de leur dédoublement. Beaucoup de ces produits, que l'on rencontre dans l'organisme, ont été obtenus en étudiant l'action qu'exercent les acides et les alcalis sur les matières albuminoïdes.

Les acides énergiques, comme l'acide sulfurique, déterminent la formation de composés amidés susceptibles de jouer le rôle de base; tels sont: le *glycocolle* $C^4H^2(AzH^3)O^4$ et la *leucine* $C^{12}H^{10}(AzH^3)O^4$, qui se rattachent aux acides de la série grasse; telle est la *tyrosine* $C^{18}H^8(AzH^3)O^6$, qui se rattache à un acide de la série benzoïque; tel est l'acide *aspartique* $C^8H^4(AzH^3)O^3$, amine acide dérivé d'un acide hibasique, l'acide malique, et son homologue, l'acide *glutamique* $C^{10}H^6(AzH^3)O^3$. On obtenait également d'autres composés oxygénés non définis.

L'action des alcalis énergiques, comme la potasse en solution concentrée et bouillante, donne les acides *carbonique*, *oxalique*, *sulfureux*, *acétique*, et les mêmes *composés amidés*, parce que ceux-ci jouissent de propriétés acides en même temps que de propriétés basiques; il se produit encore des composés oxygénés acides incomplètement étudiés.

Les oxydants énergiques, comme l'acide chromique ou le mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, en agissant sur l'albumine, donnent des acides de la série grasse, qui correspondent aux acides amidés ci-dessus indiqués, c'est-à-dire les acides *acétique*, *propionique*, *butyrique*, *valérique*, *caproïque*, en même temps que leurs aldéhydes, leurs nitriles, et de l'acide *benzoïque*, de l'*aldéhyde benzylque*.

Les oxydants moins énergiques, comme le permanganate de potasse, donnent, ainsi que l'a constaté M. Béchamp, de l'*urée*, ce produit constant du dédoublement de l'albumine dans l'organisme.

On savait donc que les matières albuminoïdes peuvent, en se décomposant, sous l'influence de réactifs convenables, fournir, comme sous l'influence de l'organisme: de l'*urée*, des *acides amidés de la série grasse*, un *acide amidé de la série benzoïque*, des *acides amidés correspondant à des acides bibasiques*, et enfin des composés oxygénés non définis. Ce qui variait avec la nature de la matière albuminoïde n'était pas tant la nature des produits que leur proportion.

Ces résultats avaient besoin d'être complétés. M. Schutzenberger a recherché, non seulement à reconnaître *tous* les produits du dédoublement des matières albuminoïdes, mais aussi les proportions relatives de ces divers produits que peut fournir un poids connu de chacune des matières albuminoïdes.

Pour l'albumine, par exemple, il a traité 1^{re} d'albumine (préalablement séchée à 100°) avec 3^{es} d'hydrate de baryte cristallisé et 3 à 4^{es} d'eau; il a chauffé le tout dans un autoclave en acier pendant 4 ou 6 jours à la température de 160° à 200°. Il a constaté que, dans ces conditions, l'albumine fixant de l'eau donne d'abord les produits de la décomposition de l'*urée*, de l'*oxamide* et de la *taurine*, c'est-à-dire de l'acide *carbonique*, de l'acide *oxalique*, de l'acide *sulfureux*, de l'acide *acétique* et de l'*ammoniaque*. Il a trouvé, de plus, de la *tyrosine*, des acides *aspartique* et *glutamique*, des *acides amidés de la série grasse* et enfin des acides qui paraissent être des *acides amidés de la série acrylique*, mais qui n'ont pas été étudiés jusqu'ici. L'ensemble de ces résultats montre

qu'en admettant pour l'albumine la formule $C^{144}H^{112}Az^{18}S^{20}O^{44}$ donnée par Lieberkûlm, 1 équiv. d'albumine peut, en fixant 36 équiv. d'eau, fournir :

4 à 4,5 pour 100, soit 2 équiv. d'urée en partie remplacée par de l'oxamide.

2,5 à 3 pour 100 de tyrosine.

7 à 7,5 pour 100, soit 1 équiv. de taurine.

20 à 25 pour 100, soit 3 équiv. d'acide aspartique, mêlé d'acide glutamique.

60 à 65 pour 100 d'acides amidés de la série grasse et de la série acrylique à équiv. égaux.

Les acides amidés de la série grasse sont surtout ceux qui correspondent aux acides butyrique, valérique et caproïque; il y en a de faibles quantités qui correspondent aux acides propionique et cœnanthylrique. Les acides amidés de la série acrylique correspondent par leur carbone aux acides amidés les plus abondants de la série grasse.

Il se produit enfin une petite quantité d'acide lactique provenant probablement du dédoublement d'un principe cellulosique. Par la baryte à 100° on a de la dextrine, au lieu d'acide lactique produit à 160°. Dans l'économie animale il y a de l'inosite, principe sucré qui a probablement la même origine, car il donne, par les ferments, de l'acide butyrique et de l'acide lactique.

Les diverses matières albuminoïdes se différencient par les proportions relatives des divers acides amidés qu'elles peuvent produire en se dédoublant.

ALBUMINE $C^{144}H^{112}Az^{18}S^{20}O^{44}$

1693. Propriétés. — État naturel. — L'albumine est la matière transparente et inodore qui constitue le blanc d'œuf.

COMPOSITION D'UN ŒUF DE POULE.

Blanc (60 pour 100).		Jaune (40 pour 100).	
Albumine	12,6	Vitelline (isomère de l'albumine)	15,8
Membranes et mat. grasses. . .	0,5	Margarine, oléine, lécithine, né-	
Mat. sucrées.	0,2	vrines, acides gras libres. . .	28,5
Sel marin.	0,7	Acide phosphoglycérique. . . .	1,2
Eau.	86,0	Cholestérine.	0,4
		Mat. organiques.	1,2
		Sels.	1,4
		Eau.	51,5
	100,0		100,0

Elle existe également dans le sérum du sang, dans la lymphe, le chyle, et tous les liquides séreux.

Elle est abondante dans les graines des céréales et des légumineuses.

Pour obtenir l'albumine pure, on délaye le blanc d'œuf dans trois fois son volume d'eau, on passe à travers un linge, puis on traite le liquide par le sous-acétate de plomb. Le précipité purifié par lavages, est mis en suspension dans l'eau où l'on fait passer un courant d'acide carbonique. On filtre, et on se débarrasse des dernières traces de plomb par l'acide sulfhydrique. En déterminant ensuite une légère coagulation, on extrait le sulfure produit. Une filtration donne l'albumine pure.

1694. Propriétés. — Évaporée dans le vide, c'est une masse transparente, amorphe, soluble dans l'eau et verdissant le sirop de violettes.

Soumise à une température d'environ 75°, elle se coagule et devient dure, blanche et opaque. — Suivant MM. Mathieu et Urbain, l'albumine ne se coagule par la chaleur que parce qu'elle contient de l'acide carbonique en dissolution ; privée de ce gaz par le vide elle ne se coagule plus, même à 100°. — Elle se coagule à froid sous l'influence des acides, sauf de l'acide acétique et de l'acide phosphorique bi-ou trihydraté. La coagulation de l'albumine par l'acide métaphosphorique a fait employer cet acide pour arrêter les hémorrhagies ; elle se coagule de même par l'action de l'alcool et du tannin. C'est sur cette propriété qu'est fondé l'emploi du blanc d'œuf pour coller les vins : l'albumine, en se coagulant, forme dans ce cas un réseau qui entraîne toutes les matières en suspension.

La coagulation de l'albumine par la chaleur fait employer le sang pour clarifier les liquides, comme le sirop de sucre. On emploie l'albumine dans l'impression pour fixer les couleurs insolubles.

L'acide chlorhydrique concentré et chaud dissout l'albumine, et la colore en violet en donnant de la *syntonine*.

L'albumine, battue avec quelques gouttes de potasse, acquiert les propriétés de la caséine ; elle est devenue précipitable par l'acide acétique. L'albumine coagulée redevient soluble après une ébullition prolongée dans l'eau, ou plus facilement dans une dissolution de potasse. Ces dissolutions sont précipitées par les acides étendus.

L'albumine forme, avec le bichlorure de mercure, le sulfate de cuivre, l'acétate de plomb ou l'azotate d'argent, des précipités insolubles : aussi le blanc d'œuf est-il recommandé comme contre-poison du sublimé corrosif. Elle forme avec la chaux un lut très résistant.

Sous l'influence des oxydants faibles, comme le permanganate de potasse, l'albumine donne de l'*acide carbonique* et de l'*urée* (M. Béchamp).

Les autres réactions de l'albumine sont indiquées au § 1692.

CASÉINE

1695. Propriétés de la caséine. — La caséine est une partie nutritive essentielle du lait.

PRINCIPES DU LAIT.	VACHE.	CHÈVRE.	BREDIS.	ANESSE.	JUMENT.	LAMA.	FEMME.
Caséine	5.00	5.50	4.00	0.60	0.78	3.00	0.34
Albumine	1.20	1.35	1.70	1.55	1.40	0.90	1.50
Beurre	3.20	4.40	7.50	1.50	0.55	3.10	3.80
Lactose	4.50	5.10	4.50	6.40	5.50	5.60	7.00
Sels divers	0.70	0.55	0.90	0.32	0.40	0.80	0.18
Matières solides.	12.40	12.70	18.40	10.37	8.65	13.40	12.62
Eau	87.60	87.60	81.60	89.63	91.57	85.60	87.58
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Une goutte de lait, vue sous le microscope (fig. 429), a l'aspect d'un liquide transparent, au milieu duquel nagent de petits sacs remplis de beurre. Lorsqu'on abandonne le lait à lui-même, les sacs montent à la surface *a*, et constituent la crème (fig. 428); brisés dans la baratte, ils laissent la matière grasse qu'ils contiennent se réunir et former le beurre. Le lait écrémé contient encore la caséine, le sucre de lait, l'albumine et les matières minérales.

Le lait frais est alcalin. Abandonné à l'air, il subit la fermentation lactique, et l'acide lactique formé détermine la coagulation du lait (fig. 450).

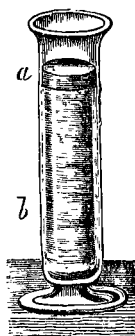


Fig. 428.
Lait avec crème.

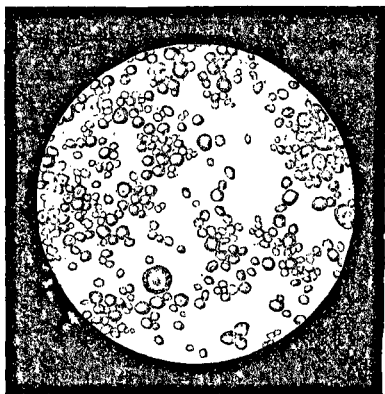


Fig. 429.
Goutte de lait vue au microscope.

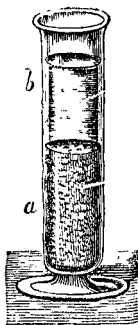


Fig. 450.
Lait caillé.

Les acides minéraux ou la présure déterminent la coagulation du lait.

Le lait, caillé avant la séparation de la crème, forme la base des fromages gras, mélange de caséine et de beurre, que l'on égoutte, qu'on sale et que l'on comprime pour le conserver.

Le lait, caillé après la séparation de la crème, forme les fromages maigres, qui contiennent de la caséine avec très peu de beurre.

Pour extraire la caséine du lait, on écrème le lait, après un repos de 24 heures, et on y ajoute ensuite de l'acide sulfurique étendu.

La caséine précipitée est lavée, puis mise à digérer avec du carbonate de soude qui la dissout; la petite quantité de beurre qui était restée dans le lait monte alors à la surface, on la décante et on précipite la caséine par un acide; on la lave à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther.

La caséine pure est solide, blanche, pulvérulente, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La caséine est regardée, par quelques chimistes, comme étant un *albuminate alcalin*. Elle se dissout dans les alcalis étendus.

La caséine soluble ne se coagule pas par l'ébullition, ce qui la distingue

de l'albumine. Tous les acides la coagulent, même l'acide acétique, qui ne coagule pas l'albumine.

La caséine des légumineuses (*légumine*) présente les mêmes réactions.

FIBRINE.

1696. Propriétés. Extraction.—La fibrine, isomère de l'albumine, est un corps solide, blanc, inodore et insipide; molle et élastique à l'état humide, elle devient dure et cassante quand elle a été desséchée.

Elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle se dissout, à l'aide d'une douce chaleur, dans les solutions faiblement alcalines.

Elle décompose l'eau oxygénée.

Chauffée à 100°, elle se décompose en donnant beaucoup de carbonate d'ammoniaque. L'acide chlorhydrique et l'acide acétique la transforment en une gelée soluble dans l'eau chaude. Longtemps maintenue dans l'eau bouillante, elle prend les propriétés de l'albumine.

La fibrine existe dans le sérum du *sang*, dans la *chair musculaire* et dans le *gluten* des céréales. Elle se coagule dès que le sang récemment extrait de la veine est abandonné à lui-même. Dans ces conditions le sang se partage en deux parties : l'une, liquide jaunâtre, est le *sérum* qui contient l'albumine; l'autre, coagulée, est rouge; c'est le *caillot* formé par les globules du sang emprisonné dans la fibrine (1621). On peut isoler la fibrine par des lavages répétés, qui entraînent les globules.

Une goutte de sang, sortant des veines et placée sous le microscope, présente d'abord un liquide incolore avec des globules rouges : on voit ensuite apparaître des filaments, qui enlacent les globules et forment le caillot, qui se sépare du sérum.

Si on verse sur un filtre du sang frais de grenouille, les globules très-gros sont arrêtés par le filtre; le liquide contenant la fibrine passe limpide, et c'est dans ce liquide incolore que se coagule la fibrine.

Pour obtenir la fibrine pure, on bat avec un petit balai le sang encore chaud (au sortir des vaisseaux sanguins) : la fibrine s'attache aux branches, sous forme de filaments blanchâtres, qu'on lave d'abord à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther, pour enlever les matières grasses.

On admet que la fibrine n'existe pas toute formée dans le sang, mais qu'elle résulte de la combinaison de deux substances différentes : la matière *fibrinogène* et la matière *fibrinoplastique*. Pour les isoler, on mêle le sang frais avec du sulfate de soude qui retarde la coagulation et permet de séparer les globules qui tombent au fond; le liquide décanté, traité par l'acide carbonique, donne d'abord de la matière *fibrinoplastique*, puis la matière *fibrinogène*. Aucune de ces deux matières ne se coagule seule, mais leur mélange se coagule immédiatement.

1697. Syntonine ou parapeptone. — Peptone ou albuminose. — Toutes les matières albuminoïdes soumises dans l'organisme à l'action du suc gastrique et des autres ferments solubles de l'économie (salive, suc pancréatique, bile, suc intestinal) se transforment en *parapeptone* ou *syntonine*, matière ressemblant à de la gelée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'eau acidulée ou alcaline, ne se coagulant pas par la chaleur : une action plus prolongée transforme la syntonine en *albuminose* ou *peptone* soluble, susceptible de traverser les membranes animales et par suite de s'assimiler. Elle nourrit les organes.

Au contact des muscles, elle forme la *myosine*.

Au contact des os, elle forme l'*osséine*.

1698. Myosine. — La *myosine* est un liquide que l'on peut isoler en broyant la chair musculaire avec de l'eau renfermant moins de $\frac{1}{40}$ de chlorure de sodium. On laisse macérer pendant 24 heures et on filtre. La myosine se précipite par addition d'eau. La myosine, soluble dans l'eau contenant du sel marin, se coagule à 61°.

Elle décompose l'eau oxygénée.

1699. Osséine $C^{48}H^{40}Az^{8}O^{16}$. — C'est également aux dépens des matières albuminoïdes que se forme l'*osséine*. On l'isole dans les os en les traitant par l'acide chlorhydrique, qui dissout les matières minérales, phosphate et carbonate de chaux. L'*osséine* constitue aussi le tissu cellulaire de la peau, du derme et des cartilages. L'*osséine*, soumise à l'action prolongée de l'eau bouillante, se transforme en *gélatine*.

L'*osséine* et les matières gélatineuses diffèrent de l'albumine en ce qu'elles ne contiennent pas de soufre. En se décomposant, elles ne donnent pas de taurine, mais elles donnent les autres produits de la décomposition des matières albuminoïdes.

1700. Gélatine. — Colle forte. — La *gélatine* n'existe pas toute formée dans les tissus animaux; elle résulte d'une transformation que l'eau bouillante fait éprouver aux substances isomériques (M. Fremy), *osséine*, etc., qui existent dans les tissus animaux et les os.

Pour préparer la *gélatine*, on fait bouillir pendant longtemps avec l'eau, de la peau, des tendons, des cartilages, etc. Quand la dissolution est complète, on filtre, puis on concentre et on verse dans les moules, où la *gélatine* se prend en plaques par refroidissement.

On peut encore la retirer des os, que l'on met à digérer, en vases clos, avec de l'eau chauffée au-dessus de 100°. On peut aussi dissoudre la matière minérale des os dans l'acide chlorhydrique et les traiter ensuite par l'eau bouillante.

La *gélatine* est une substance solide, transparente, incolore et inodore quand elle est pure. Elle se ramollit et se gonfle dans l'eau froide; elle se dissout dans l'eau bouillante. Sa dissolution se prend en *gelée* par le

refroidissement, même quand elle ne contient que $\frac{1}{100}$ de gélatine. Chauffée fortement, la gélatine fond, puis s'enflamme, en répandant l'odeur de la corne brûlée.

Le tannin et l'alcool précipitent la gélatine de ses dissolutions les plus étendues.

L'acide sulfurique étendu, maintenu en ébullition pendant plusieurs heures avec de la gélatine, puis saturé par la craie, donne un liquide qui, filtré et évaporé, constitue un sirop pouvant cristalliser; c'est le *sucre de gélatine* ou *glycocolle amidôacétique* ($C^4H^3AzO^4$).

Les usages de la gélatine sont très variés. La gélatine ordinaire ou *colle forte* est constamment employée dans l'ébénisterie.

1701. Colle de poisson. — La *colle de poisson* est de la gélatine pure; on l'obtient avec la membrane interne de la vessie natatoire de l'esturgeon. Elle sert à coller le vin et la bière; on l'emploie pour apprêter les étoffes de soie, la gaze argentine et les fleurs artificielles.

1702. Chondrine. — La *chondrine*, qu'on obtient en faisant bouillir longtemps les cartilages permanents des fausses côtes, du larynx, etc., avec de l'eau, se distingue de la gélatine en ce qu'elle précipite par l'alun, qui ne précipite pas la gélatine.

1703. Lécithines. — Les lécithines existent dans le cerveau, les nerfs, le jaune d'œuf, etc. Nous avons vu qu'elles constituent des éthers de la glycérine et qu'elles ont été reproduites par synthèse (1439).

SANG

1704. Sang. — Le sang est un liquide très complexe, dont la densité varie de 1,045 à 1,075; il a une odeur particulière, variable avec l'animal. Il contient les substances qui doivent concourir à la nutrition des organes et celles qui proviennent de la désassimilation de ces organes. Le sang de l'homme contient :

Eau.	789	} = 100,00
Albumine	67	
Globules du sang.	151	
Fibrine.	2	
Matières.	5,5	
Substances minérales et créatine, créatinine, cholestérine, urée	7,5	

Le sang, abandonné à lui-même, se coagule en se séparant en deux parties : le caillot, composé de la fibrine et des globules; le sérum, formé d'eau, d'albumine, de matières minérales, de créatine, de créatinine, de cholestérine et d'urée.

1705. Globules du sang. — Les globules sont en général des disques dont la forme et les dimensions sont les mêmes dans une même espèce animale, mais varient d'une espèce à l'autre. Chez l'homme et la plupart des mammifères, les globules sont circulaires; ils sont elliptiques chez les oiseaux, les reptiles et

les poissons. Le diamètre des globules est de $\frac{1}{120}$ mm chez l'homme (*fig. 431*), $\frac{1}{260}$ mm chez la chèvre, $\frac{1}{48}$ mm chez les grenouilles (*fig. 432*).

Le sang des oiseaux est plus riche en globules que celui de l'homme, et le sang de ce dernier est plus riche que celui des reptiles et des poissons.

Le sang des carnivores paraît plus riche en globules que celui des herbivores.

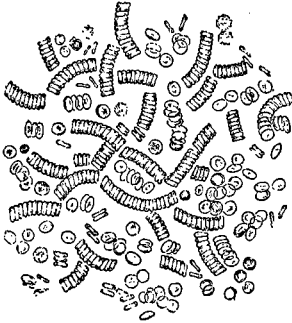


Fig. 431.

Globule du sang de l'homme.



Fig. 432.

Globule du sang de grenouille.

Le sang de tous les animaux contient du fer. M. Boussingault a dosé dans les globules sept fois autant de fer que dans la fibrine, et quatre fois autant que dans l'albumine. Le sang de l'homme contient, pour 100 grammes, 0^{gr},051 de fer :

	HOMME.	FER.	VACHE.	FER.
Fibrine.	0,5	0,00014	0,4	0,00019
Albumine.	7,0	0,00604	7,4	0,00659
Globules	12,7	0,04445	10,5	0,05675
Eau, etc.	80,0	»	81,7	»
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,0	0,05065	100,0	0,04353

Les globules sont formés d'une membrane close, analogue à la fibrine, renfermant deux substances spéciales au globule : l'*hémoglobine*, qui constitue les 70 à 80 centièmes du résidu sec des globules, et la *globuline*, matière albuminoïde formant 10 à 12 centièmes du résidu sec. Il y a, dans les globules, de l'acide phosphorique, de l'oxyde de fer et de la potasse, tandis que, dans le sérum, l'alcali est la soude avec des traces de fer et d'acide phosphorique.

1706. Hémoglobine. — L'hémoglobine, appelée aussi *hématocristalline*, est le principe le plus important des globules. C'est elle qui donne au sang sa couleur : elle contient du fer.

Pour l'obtenir on agite, dans un flacon, du sang frais avec une petite quantité d'éther, et on abandonne le mélange dans de la glace fondante. Les membranes ont été déchirées par l'agitation; l'hémoglobine se rassemble en cristaux rouges sur les parois du flacon. Ces cristaux ont des formes caractéristiques du sang des divers animaux. Les cristaux du sang de l'homme et du chien sont prismatiques (*fig. 434*). Ceux du cochon d'Inde et de la souris sont des tétraèdres (*fig. 435*); ils sont moins solubles que ceux de l'homme.

L'hémoglobine a la composition suivante (M. Hoppe Seyler):

Carbone.	54,18	} = 100.
Hydrogène.	7,20	
Azote.	16,20	
Oxygène.	21,50	
Fer.	0,42	
Soufre.	0,50	

L'hémoglobine en dissolution se coagule, comme l'albumine, par la chaleur. Elle remplit un rôle physiologique important; c'est elle qui absorbe, dans les poumons, l'oxygène de l'air pour le transporter avec le sang artériel dans les divers organes. Une dissolution d'hémoglobine, introduite dans un tube plein d'oxygène sur la cuve à mercure, absorbe ce gaz et prend une teinte rouge vif.

L'oxygène ainsi absorbé peut être enlevé, soit par le vide, soit par les corps réducteurs, comme le fer métallique ou le sulphydrate d'ammoniaque.

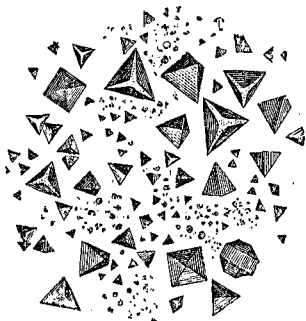


Fig. 433.

Hémoglobine du sang de cochon d'Inde.

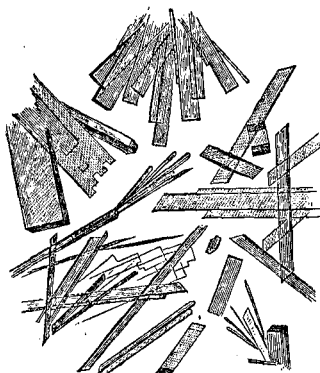


Fig. 434.

Hémoglobine du sang de l'homme.

L'hémoglobine peut également se combiner avec d'autres gaz, comme l'acide carbonique, le bioxyde d'azote ou l'oxyde de carbone. L'acide carbonique est chassé de sa combinaison avec l'hémoglobine par l'oxygène, qui, son à tour, peut être déplacé par l'oxyde de carbone ou par le bioxyde d'azote (M. Hoppe-Seyler).

Le volume d'oxyde de carbone absorbé par le sang peut servir à doser l'hémoglobine (M. Gréhan).

La combinaison de l'oxyde de carbone avec l'hémoglobine est une combinaison très-stable qui, empêchant l'absorption de l'oxygène, empêche le globe de jouer son rôle physiologique et cause l'asphyxie.

L'hémoglobine oxygénée, en solution étendue, placée entre une source de lumière et la fente du spectroscope, donne dans le spectre deux bandes d'absorption caractéristiques entre les lignes D et E.

Si on ajoute alors à la dissolution quelques gouttes de sulphydrate d'ammoniaque, on voit les bandes d'absorption s'éclairer peu après, tandis que l'espace intermédiaire s'obscurcit, de sorte qu'au lieu des deux bandes primitives on n'a plus qu'une seule bande dans l'espace intermédiaire.

L'hémoglobine, combinée avec l'oxyde de carbone, est rouge comme l'hémoglobine oxygénée; elle présente aussi deux bandes d'absorption, mais ces bandes ne disparaissent pas par le sulfhydrate d'ammoniaque

Toutes ces réactions caractéristiques peuvent se constater avec le sang défibriné tout aussi bien qu'avec l'hémoglobine isolée.

Du sang, agité dans un flacon d'oxygène, devient rouge vif; agité dans un flacon d'acide carbonique, il devient brun.

L'hémoglobine est facilement altérée par les acides ou par les alcalis, qui la dédoublent en *globuline* et en *hématine*.

1707. Hématine ou hématosine. — L'*hématine*, appelée aussi *hématosine*, s'obtient en ajoutant de l'acide acétique au sang défibriné et agité avec de l'éther, ce qui a déchiré les membranes. L'acide acétique a dédoublé l'hémoglobine mise en liberté par l'éther. Il se forme un dépôt que l'on recueille, qu'on lave à l'alcool et à l'éther.

L'hématine est une substance amorphe, rouge, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle est un peu soluble dans l'acide acétique.

La dissolution d'hématine dans l'acide acétique additionné de chlorure de sodium donne des cristaux d'*hémine*.

L'*hématine* a la composition suivante (Boussingault);

Matière organique	89,25	} = 106,06.
Sesquioxyde de fer	9,04	
Acide phosphorique	1,45	
Chaux	0,32	

1708. Hémine. — L'*hémine* ou *chlorhydrate d'hématine* s'obtient par l'action du sel marin et de l'acide acétique cristallisable sur l'hémoglobine; elle cristallise en paillettes rhomboïdales de couleur violet-gris à reflets métalliques. Cette réaction caractéristique se produit non-seulement avec le sang frais, mais avec le sang desséché depuis longtemps.

Elle a été utilisée pour déceler des traces de sang en médecine légale. Des taches de sang sur les vêtements peuvent être ainsi facilement constatées sous le microscope par les cristaux caractéristiques d'hémine.

PRODUITS DE DÉASSIMILATION

1709. — Le sang contient, outre les principes destinés à être assimilés dans les organes, ceux qui proviennent de la désassimilation et qui doivent être éliminés par les organes excréteurs, soit directement, soit après avoir subi des oxydations ou des transformations diverses.

On a pu les isoler, soit des liquides qui baignent les fibres musculaires, soit de la bile ou de l'urine.

1710. Créatine $C^8H^{10}Az^5O^4 + H^2O^2$. — Cette substance existe dans le liquide qui baigne les fibres musculaires, ainsi que dans le sang et dans l'urine.

Elle a été découverte par M. Chevreul, en traitant par l'alcool l'extrait aqueux de viande, desséché dans le vide.

Pour la préparer, on prend de la viande fraîche de poulet; et, après l'avoir hachée, on la met à macérer avec son poids d'eau. On exprime le liquide, que l'on fait macérer avec une nouvelle quantité de viande. Le jus exprimé est porté à 100° pour coaguler l'albumine, puis filtré. On évapore, de manière à réduire au $\frac{1}{3}$, on ajoute alors un peu d'eau de baryte, on filtre et on évapore de manière à réduire le liquide à $\frac{1}{20}$ de son volume. La créatine cristallise

alors par refroidissement. L'eau mère retient la *créatinine*, la *sarkine*, l'*acide inosique* et l'*inosite*, qui existent, en même temps que la créatine, dans les liquides qui baignent les muscles et dans les extraits de viande.

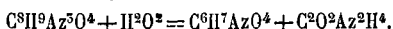
Les cristaux de créatine, lavés à l'eau froide et à l'alcool, sont redissous dans une petite quantité d'eau bouillante, d'où ils se déposent purs par refroidissement.

1711. Propriétés. — La créatine cristallise en prismes droits à base rhombe, dont la densité est 1,34. Elle est soluble dans 74 parties d'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante. Chauffés à 100°, les cristaux perdent 2 équiv. d'eau.

Sous l'influence des acides concentrés et froids, ou par une longue ébullition avec l'eau, la créatine se change en *créatinine* :



Chauffé avec de l'eau de baryte, elle se dédouble en *sarcosine* et *urée* :



M. Volhard a réalisé la synthèse de la créatine en abandonnant ensemble un mélange de *sarcosine* et de *cyanamide* :



100^{gr} de viande de poulet contiennent 5^{gr},2 de créatine; le même poids de viande de bœuf n'en contient que 0^{gr},70. Le cœur est surtout très-riche en créatine.

La créatine, produit de désassimilation des muscles, passe de ceux-ci dans le sang, d'où elle est excrétée par les reins. Aussi, quand on pratique la néphrotomie ou la ligature des uretères, on constate que la proportion de la créatine dans le sang et les muscles devient 6 fois plus grande au bout de quelques heures.

1712. Créatinine. — La créatinine, qui résulte de l'action des acides concentrés sur la créatine, existe dans le tissu musculaire; on l'obtient en traitant par une solution alcoolique de chlorure de zinc l'eau mère qui a laissé déposer la créatine. Il se produit une combinaison cristallisée de créatinine et de chlorure de zinc. Ces cristaux, délayés dans l'eau avec de l'hydrate d'oxyde de plomb, donnent un précipité de chlorure de plomb et d'oxyde de zinc; la créatinine reste en dissolution.

Elle cristallise en prismes obliques à base rhombe, solubles dans l'eau; elle joue le rôle de base vis-à-vis des acides et donne des sels bien cristallisés.

1713. Sarkine. — Acide inosique. — Inocite. — L'eau mère d'où s'est déposée la créatine contient encore 1° une base cristallisable, la *sarcine* $C^{10}H^4Az^4O^2$; 2° une matière sucrée, l'*inosite* $C^{12}H^{12}O^{12} + 2H^2O^2$, qui ne fermente pas, qui n'est pas colorée par la potasse, et qui ne réduit pas la liqueur cupropotassique; 3° enfin un acide, l'*acide inosique* $C^{10}H^8Az^2O^{12}$, qui est insoluble dans l'alcool; ce composé a une odeur de bouillon agréable; c'est à lui que l'extrait de viande appelé *osmazone* doit son odeur. Les inosates, chauffés sur une lame de platine, répandent une odeur de rôti.

BILE

1714. Composition. — La bile est un liquide visqueux, sécrété par le foie et contenu dans la vésicule de cet organe. Elle contient de la *choïne* ou *névrine* (**1364**), de la *lécithine* (**1418**), de la *cholestérine*, et

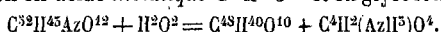
des acides azotés caractérisés par la propriété de se dédoubler avec fixation des éléments de l'eau en un acide non azoté et en un composé amidé : *glycocolle* ou *taurine*. Ce sont : l'acide *glycocholique* $C^{32}H^{45}AzO^{12}$ et l'acide *taurocholique* $C^{52}H^{45}AzO^{14}S^2$.

1715. Cholestérine ($C^{52}H^{44}O^2$). — Parmi les produits de la désassimilation de la matière nerveuse (cerveau, nerfs), nous trouvons la *cholestérine*, qui est déversée dans le sang, d'où elle est excrétée par le foie⁴.

La cholestérine est une matière blanche, cristallisée en lamelles brillantes. M. Berthelot a montré que c'est un alcool monoatomique (1340). Elle fond à 137° et se sublime à 350°. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Elle constitue presque exclusivement les *calculs biliaires*.

Pour l'obtenir, on pulvérise les calculs biliaires, et on traite cette poudre par l'alcool bouillant, additionné d'un peu de potasse pour dissoudre les matières grasses. La cholestérine cristallise par refroidissement.

1716. Acide glycocholique $C^{52}H^{45}AzO^{12}$. — Il s'obtient à l'état de glycocholate de plomb en traitant la bile par l'acétate neutre de plomb. Il est soluble dans l'eau bouillante ; il est dédoublé par les acides concentrés et à l'ébullition en acide *cholalique* $C^{48}H^{40}O^{10}$ et en glycocolle $C^4H^2AzH^3O^4$:



1717. Acide taurocholique $C^{52}H^{43}AzS^2O^{14}$. — S'obtient à l'état de sel de plomb en précipitant par le sous-acétate de plomb la liqueur d'où l'acide glycocholique a été retiré par l'acétate neutre de plomb ; il se dédouble, sous l'influence des alcalis concentrés et bouillants, en acide *cholalique* et en *taurine* $C^4H^7AzO^6S^2$:



1718. Taurine $C^4H^7AzO^6S^2$. — Corps cristallisé en prismes incolores d'une saveur piquante. C'est un acide amidé $C^4H^4S^2(AzH^3)O^4$, comparable au glycocolle et à ses homologues (M. R. Engel).

Chauffé avec de la potasse, elle donne de l'acide sulfureux, de l'ammoniaque et de l'acide acétique.

URÉE ($C^2O^2Az^2H^4$)

1719. État naturel. — L'urine de l'homme et celle des mammifères carnivores est un liquide assez complexe, formé en majeure partie d'eau tenant en dissolution des sels, de l'acide lactique, de l'albumine, des matières colorantes, et enfin de l'acide *urique* et de l'*urée*.

⁴ Elle passe alors dans la bile et de là dans l'intestin grêle, pour être excrétée avec les matières fécales. M. Austin Flint a constaté que le sang qui se rend au cerveau par l'artère carotide ne contient pas sensiblement de cholestérine, tandis que le sang qui sort du cerveau en contient des quantités notables. Le sang qui arrive au foie par la veine porte, et par l'artère hépatique, contient de la cholestérine ; celui qui sort par la veine hépatique n'en contient plus. Dans les maladies qui arrêtent la sécrétion du foie, la cholestérine s'accumule dans le sang ainsi que dans la matière cérébrale et amène la mort.

L'urée est le dernier terme de la transformation dans l'organisme des matières qui doivent être éliminées.

URINE HUMAINE A L'ÉTAT NORMAL.

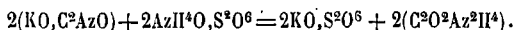
Eau	971,95	} = 1000.
Urée	12,12	
Acide urique	0,40	
Créatine, créatinine, cholestérine, acide lactique et lactate d'ammoniaque	8,65	
Chlorures, sulfates et phosphates de chaux, soude, potasse et magnésie	6,92	

L'homme adulte produit environ 50 grammes d'urée par jour.

1720. Extraction. — Pour extraire l'urée, on évapore de l'urine fraîche jusqu'à ce qu'elle soit réduite au dixième de son volume primitif; on y ajoute ensuite de l'acide azotique. Il se produit un précipité cristallin très abondant d'azotate d'urée, qu'on décolore par le noir animal et qu'on purifie par plusieurs cristallisations successives.

En ajoutant de la baryte à cet azotate, on remet l'urée en liberté; on évapore et on reprend par l'alcool; on a ainsi de l'urée très pure.

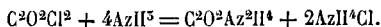
1721. Synthèse. — On fait réagir (M. Wöhler) le sulfate d'ammoniaque sur du cyanate de potasse ($\text{KO}, \text{C}^2\text{AzO}$) :



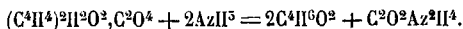
Pour cela, on chauffe au rouge sombre dans une bassine de tôle un mélange intime de 2^p de ferrocyanure de potassium bien sec et de 1^p de bioxyde de manganèse sec et bien pulvérisé. On remue constamment la masse; elle noircit peu à peu et devient pâteuse. On laisse refroidir, on pulvérise, puis on épuise par l'eau froide qui dissout le cyanate de potasse formé. A la liqueur filtrée on ajoute 2^p de sulfate d'ammoniaque et on évapore à sec au bain-marie. Le résidu est mis dans un ballon avec de l'alcool bouillant, qui dissout l'urée et laisse le sulfate de potasse.

Il est remarquable de voir l'urée se former ici à la place de son isomère le cyanate d'ammoniaque ($\text{AzII}^4\text{O}, \text{C}^2\text{AzO}$)¹. C'est un des premiers exemples de la préparation artificielle des corps qui existent tout formés dans l'organisme.

On l'obtient encore par l'oxychlorure de carbone et l'ammoniaque :



Et par l'action de l'ammoniaque sur l'éther éthylocarbonique :



L'urée est donc l'amide de l'acide carbonique (**1425**).

1722. Propriétés. — L'urée est une substance blanche, incolore et inodore, cristallisée en prismes droits à base rectangle. Elle est très soluble dans l'eau; elle se dissout moins facilement dans l'alcool.

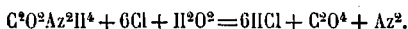
¹ La sulfo-urée $\text{C}^2\text{S}^2\text{Az}^2\text{II}^4$ résulte de même de la transformation isomérique du sulfo-cyanate d'ammoniaque chauffé à 160° (J. E. Reynolds).

L'urée se comporte vis-à-vis des acides comme une base organique faible; elle exige, comme ces bases, un équivalent d'eau pour se combiner aux oxacides.

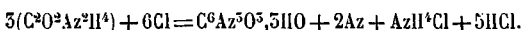
1723. Chaleur. — L'urée fond à 120°. Si on la chauffe rapidement à une température plus élevée, elle dégage de l'ammoniaque et laisse de l'acide cyanurique (491).

L'urée forme des sels avec les acides chlorhydrique, azotique et oxalique.

Un courant de chlore, de même que les hypochlorites alcalins en dissolution, décompose l'urée en azote et acide carbonique :



Le chlore sec, en agissant sur l'urée en fusion, donne l'acide cyanurique :

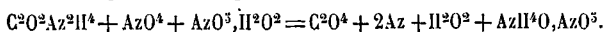


L'urée existe dans le sang (Dumas et Prévost). Picard en a trouvé dans la salive, la bile, la sueur, l'humeur vitrée.

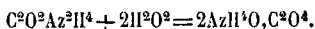
La néphrotomie ou la ligature des uretères détermine l'accumulation de l'urée dans le sang. L'accroissement de l'urée en 24 heures dans le sang est égal au poids de cette substance qui en aurait été excrétée dans le même temps (Picard, M. Gréant).

Pendant la digestion, l'urée se forme dans les muscles, dans le cerveau et dans le foie (M. P. Picard); pendant le jeûne, elle se forme uniquement dans les muscles et dans le cerveau.

L'acide azotique nitreux, obtenu en dissolvant du mercure dans un excès d'acide nitrique à froid, décompose l'urée avec une vive effervescence. Il se dégage volumes égaux d'acide carbonique et d'azote :



1724. Fermentation ammoniacale. — Abandonnée à elle-même, l'urée s'assimile les éléments de 4 équiv. d'eau, et est transformée en carbonate d'ammoniaque, par l'action d'un ferment soluble sécrété (MM. Pasteur et Joubert) par un ferment organisé végétal (Van Tieghem) :



Grâce à cette transformation, l'azote que l'urine enlève au corps des animaux et rejette au dehors passe dans l'atmosphère, sous forme de carbonate d'ammoniaque. Les pluies le ramènent à la surface du sol, où il sert à la nutrition des végétaux et par suite des animaux.

ACIDE URIQUE (C¹⁰H²Az⁴O⁴, 2H²O)

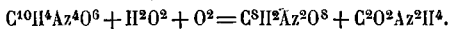
1725. État naturel. Propriétés. — L'acide urique a été découvert par Scheele. Il existe dans l'urine des animaux carnivores; il est très abondant dans les excréments des oiseaux; enfin il constitue presque exclusivement l'urine solide des serpents. — Le guano, que l'on emploie comme engrais, et qui est constitué par des excréments d'oiseaux de mer, contient beaucoup d'urate d'ammoniaque.

L'acide urique, et les urates de soude ou d'ammoniaque sont encore la base de certains calculs urinaires qui se produisent dans la vessie.

On prépare l'acide urique pur au moyen des excréments du serpent boa. Ces excréments, réduits en poudre, sont chauffés avec une dissolution de potasse. L'urate de potasse, traité ensuite par l'acide chlorhydrique, donne du chlorure de potassium soluble et de l'acide urique, qui se précipite en paillettes blanches cristallines.

C'est un corps blanc, cristallin, inodore et sans saveur. Il est soluble dans 15,000 fois son poids d'eau froide et dans 1,800 fois son poids d'eau bouillante; c'est un acide bibasique; il forme des urates généralement insolubles. Les urates alcalins sont seuls un peu solubles.

1726. Alloxane $C^8H^{12}Az^2O^8$. En faisant agir l'acide azotique sur l'acide urique, on obtient l'*alloxane*, soluble dans l'eau :



En prolongeant cette action on obtient l'acide *parabanique* $C^6H^2Az^2O^6$.

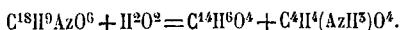
1727. Murexide $C^{12}H^6Az^5O^8$. — L'alloxane, traitée par l'ammoniaque, donne une belle matière colorante rose, la *murexide*; ce corps a des reflets verts, il est rouge par transmission; il est soluble dans l'eau froide et forme une laque avec l'azotate de mercure.

Pour reconnaître l'acide urique, on en met un peu dans une capsule de porcelaine, on y ajoute de l'acide azotique et on chauffe doucement. L'acide urique se dissout en répandant des vapeurs rouges, et la solution évaporée laisse un résidu rougeâtre qui, par l'addition d'une goutte d'ammoniaque, prend une belle coloration pourpre.

1728. Allantoïne $C^8H^6Az^4O^6$. — Mis en ébullition, avec de l'eau tenant en suspension du bioxyde de plomb, l'acide urique donne une matière cristalline que l'on trouve toute formée dans les eaux de l'amnios de la vache et qu'on appelle *allantoïne*. M. Grimaux a fait la synthèse de l'allantoïne en chauffant 2^p d'urée avec 1^p d'acide glyoxylique $C^4H^2O^6$.

1729. Acide hippurique $C^{18}H^8AzO^5HO$. — L'urine des herbivores contient un acide appelé acide hippurique, que l'on extrait de l'urine de cheval par une réaction analogue à celle qui sert à la préparation de l'acide urique; il cristallise en prismes rhomboïdaux.

Chauffé avec un acide énergétique, l'acide hippurique se transforme (**1405**) en *glycocolle* et en acide *benzoïque* :



(M. Dessaigne a fait la transformation inverse (**1405**).)

CHAPITRE XI

FERMENTATIONS. — FERMENTS ORGANISÉS. — FERMENTS SOLUBLES.

FERMENTATION ALCOOLIQUE. — BOISSONS FERMENTÉES. — VIN. — BIÈRE. — CIDRE.

ALCOOLS D'INDUSTRIE. — FERMENTATION ACÉTIQUE. — FERMENTATION LACTIQUE.

FERMENTATION BUTYRIQUE. — FERMENTATION VISQUEUSE.

FERMENTATION GALLIQUE. — FERMENTATION AMMONIACALE. — FERMENTATION PUTRIDE.

CONSERVATION DES MATIÈRES ANIMALES.

1730. Ferments organisés. — Les ferments organisés sont des êtres qui, placés dans des conditions convenables, vivent et s'accroissent aux dépens de certaines matières organiques en les décomposant en un petit nombre de principes plus simples toujours les mêmes. La décomposition corrélative du développement du *ferment* a reçu le nom général de *fermentation*, et l'on spécifie d'ordinaire chaque fermentation par le nom de l'un des produits les plus importants auquel elle donne naissance : de là le nom de *fermentation alcoolique* donné au mode de décomposition dans lequel le sucre, en présence de la levûre de bière, donne de l'*alcool* en même temps que d'autres produits. Le sucre est ici la substance fermentescible ; la levûre de bière est le ferment.

1731. Ferments solubles. — Cette définition établit une distinction entre le phénomène de la décomposition du sucre, sous l'influence du *ferment vivant* qui *croît* et se *multiplie* en décomposant le sucre, et le phénomène de la transformation de l'amidon en dextrine sous l'influence de la *diastase*, matière azotée ou *ferment soluble*, dénué de vie et qui se *détruit* en transformant l'amidon en dextrine.

1732. Fermentations. — On peut rapprocher l'action de la diastase ou du suc pancréatique de celle des ferments organisés, et les comprendre toutes deux dans une même définition générale des fermentations. Pour cela, on attribue, avec M. Berthelot, l'action des ferments organisés à une matière azotée qui serait sécrétée par ces ferments, comme le suc pancréatique est sécrété par les animaux supérieurs. L'exactitude de cette hypothèse n'a pas été démontrée d'une manière générale par l'expérience : ainsi, dans la fermentation alcoolique du moût de raisin, l'expérience a démontré simplement la formation de l'alcool et de l'acide carbonique comme corrélative du développement du ferment alcoolique. Mais MM. Pasteur et Joubert ont établi que dans la fermentation ammoniacale le ferment organisé de l'urée sécrète le ferment soluble (découvert par M. Musculus) qui transforme l'urée en carbonate d'ammoniaque.

Dans l'état actuel de la science, on est obligé de distinguer les *fermentations proprement dites*, qui sont produites par des *ferments vivants* et que les poisons font périr, et les *fermentations dues à des ferments solubles* sur lesquels les poisons n'ont point d'action et qui se détruisent en décomposant les matières organiques. L'action de la *diastase* sur l'amidon et celle de l'*émulsive* sur l'amygdaline ou sur la salicine nous ont montré les fermentations dues à des ferments solubles. Nous précisons ici l'action des *ferments organisés*, en insistant surtout sur la *fermentation alcoolique*.

FERMENTATION ALCOOLIQUE

1733. Fermentation alcoolique. — Ses produits. — La fermentation alcoolique est le type des fermentations ; elle donne le vin et les autres boissons alcooliques.

Pour réaliser la fermentation alcoolique, on met dans un flacon (fig. 455

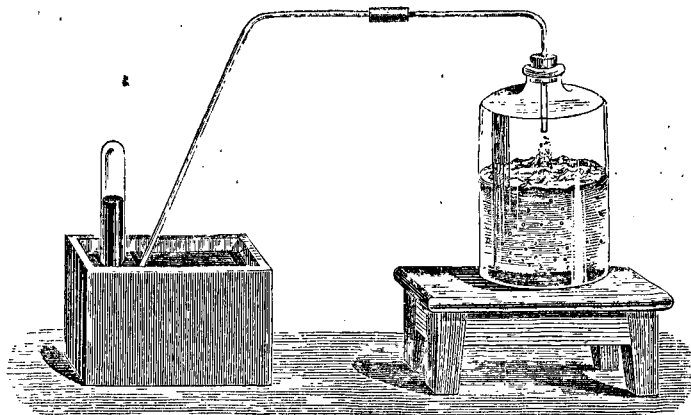


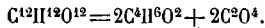
Fig. 455. — Fermentation alcoolique d'un liquide sucré.

une dissolution de sucre à 10 p. 100, par exemple, et on ajoute quelques grammes de levûre humide ; on constate bientôt qu'il se dégage de l'acide carbonique, tandis que la liqueur perd sa saveur sucrée et prend une odeur vineuse ; elle contient alors de l'alcool que l'on peut en retirer par distillation.

Bien que les boissons fermentées aient été connues de temps immémorial, on ne s'est occupé de leur étude que depuis la fin du siècle dernier.

Lavoisier reconnut que le sucre, en présence de la levûre de bière, donne de l'alcool, de l'acide carbonique et une petite quantité d'un acide qu'il ne désigne pas.

En 1815, Gay-Lussac, ne tenant compte que des produits principaux, admit que le sucre se décomposait en alcool et acide carbonique :



Cette équation ne pouvait évidemment pas s'appliquer au sucre de canne ($C^{24}H^{22}O^{22}$), comme le firent remarquer MM. Dumas et Boulay.

En 1830, M. Dubrunfaut démontra que le sucre ordinaire s'intervertit avant de fermenter, en absorbant 2 équiv. d'eau, et se change en glucose ($C^{12}H^{12}O^{12}$) et lévulose ($C^{12}H^{12}O^{12}$); il appela de nouveau l'attention sur l'équation de Gay-Lussac, qui fut généralement admise.

M. Pasteur a repris l'étude de la fermentation alcoolique; il a démontré, en 1857, que le sucre se décompose en présence de la levûre de bière fraîche, en donnant non seulement de l'alcool et de l'acide carbonique, mais encore de la *glycérine* ($C^6H^8O^6$) et de l'acide *succinique* ($C^8H^6O^8$), ainsi que la *cellulose* et des *matières grasses*. Ces dernières substances se fixent sur la levûre de bière qui prend naissance pendant la fermentation.

Pour mettre en évidence l'existence de la glycérine et de l'acide succinique, on filtre la liqueur quand la fermentation est terminée; on se débarrasse ainsi de la levûre. On évapore ensuite et on épuise le résidu par un mélange d'alcool et d'éther. Ce mélange, évaporé à l'air libre, laisse des cristaux d'acide succinique, et de la glycérine saturée de cet acide.

9^{gr},098 de sucre candi correspondant à 10^{gr},524 de sucre interverti ont donné :

Alcool absolu.	5,100
Acide carbonique.	4,911
Glycérine.	0,540
Acide succinique.	0,065
Cellulose et matière grasse.	0,150

Des résultats toujours concordants ont permis de constater que 100 gr. de sucre donnent de 5^{gr},3 à 5^{gr},6 de glycérine; 0^{gr},6 à 0,5^{gr},7 d'acide succinique, et enfin 1^{gr},2 à 1^{gr},5 de cellulose et de matière grasse. L'acide carbonique est constamment en quantité supérieure à celle qui résulterait de l'équation de Gay-Lussac.

6 p. 100 environ du poids du sucre soumis à la fermentation sont donc employés à produire de la glycérine, de l'acide succinique, de la cellulose, des matières grasses et de l'acide carbonique.

Pour démontrer que l'acide succinique et la glycérine sont bien formés aux dépens du sucre, on détermine une fermentation à l'aide d'une très petite quantité de levûre et de matières albuminoïdes. On peut, lorsqu'elle est terminée, constater que le poids de la glycérine et de l'acide succinique formés est supérieur au poids de la levûre et des matières albuminoïdes employées.

La cellulose et les matières grasses sont également formées aux dépens du sucre, et fixées sur la levûre, car on peut, dans une expérience analogue à la précédente, constater qu'après la fermentation le poids de

la levûre et des matières albuminoïdes est supérieur à leur poids initial.

L'analyse des vins est venue donner une confirmation pratique aux résultats obtenus par M. Pasteur, en montrant qu'ils contiennent de 6 à 8 gr. de glycérine, et environ 1 gr. d'acide succinique par litre.

Il se produit également, dans toute fermentation alcoolique, une petite quantité d'acide acétique; mais, ainsi que l'a démontré M. Duclaux, cet acide est formé aux dépens de la levûre de bière; il prend encore naissance quand des globules jeunes de levûre se forment, quoique péniblement, aux dépens de globules plus âgés, en l'absence du sucre.

1734. Marche de la fermentation. — M. Dumas a démontré que : 1° La fermentation qui a lieu entre le sucre, la levûre et l'eau, constitue un phénomène susceptible d'être régularisé et mesuré à la manière d'une réaction chimique. Sa durée est proportionnelle à la quantité de sucre contenue dans le liquide.

2° Les acides très étendus ne modifient pas le pouvoir de la levûre, mais, concentrés, ils la détruisent. Les alcalis très étendus retardent la fermentation; plus concentrés, ils la suppriment. Les carbonates alcalins ne l'empêchent qu'à dose très-élevée. Les carbonates terreux n'ont pas d'action. Les sels neutres de potasse n'agissent pas en général; cependant l'acétate de potasse empêche la fermentation, et même l'interversion du sucre, tandis que le bitartrate de potasse paraît favoriser la fermentation.

1735. Nature du ferment. — Fabroni a le premier constaté, en 1787, que la levûre de bière soumise à la distillation donne de l'ammoniaque : c'était donc une substance azotée; il la comparait au gluten.

En 1802, Thénard reconnut que les jus sucrés, exposés à l'air, subissent spontanément la fermentation alcoolique, et déposent une matière azotée analogue à la levûre de bière, et susceptible, comme elle, de faire fermenter une dissolution de sucre. Il crut à tort que le ferment perdait de l'azote pendant la fermentation. Cette erreur fut accréditée par Doebereiner, qui admit que l'azote du ferment se transformait pendant la fermentation en ammoniaque, et se retrouvait à l'état de sel dans la dissolution.

M. Gagniard-Latour, étudiant, en 1837, la levûre de bière au microscope, constata qu'elle est formée d'un amas de globules (*fig.* 436) susceptibles de se reproduire par bourgeonnement; il conclut même de ses expériences que c'est probablement par quelque effet de leur végétation que les globules de levûre dégagent de l'acide carbonique de la liqueur sucrée, et la convertissent en liqueur spiritueuse.

Cette opinion ne fut pas admise, parce que l'on n'avait pas encore constaté l'existence d'êtres organisés dans les autres fermentations, et que plusieurs d'entre elles se produisent en présence de matières organiques azotées en décomposition.

Liebig fit admettre l'opinion que le ferment est une matière azotée

qui, en se décomposant, communique à la matière fermentescible un ébranlement moléculaire susceptible de déterminer sa décomposition.

M. Dumas a récemment établi, par des expériences concluantes, que l'hypothèse de l'ébranlement moléculaire n'est pas justifiée par l'expérience.

Il en est de même de celle de la décomposition de la matière azotée qui constitue le ferment.

M. Pasteur a pu en démontrer l'inexactitude par une série d'ex-



Fig. 456. — Globules de la levûre de bière.

périences, dans lesquelles il a simplifié les milieux pour exclure toute complication; il a, de plus, varié les circonstances de la fermentation, pour se rendre compte de leur influence. En faisant fermenter du sucre en présence d'une petite quantité de levûre et d'eau de levûre, il a pu constater que la levûre de bière est un végétal formé de chapelets de globules, se reproduisant par bourgeonnement, et qui se composent de cellulose, de matières azotées et de sels minéraux, de phosphates alcalins et terreux.

Ces globules, placés dans un liquide sucré contenant des matières azotées et des matières minérales, vivent et se multiplient en empruntant au sucre les éléments de la cellulose et des matières grasses, qui sont nécessaires pour la formation de nouveaux globules.

Le poids du sucre décomposé est en relation, non pas avec le poids de levûre employé, mais avec celui de la levûre qui s'est organisée pendant la fermentation. Il n'y a jamais de fermentation sans multiplication des globules, ou développement des globules déjà formés. La fermentation n'est donc pas due à la décomposition d'une matière azotée, mais à l'organisation d'un ferment vivant.

1736. Rôle des matières azotées. — Les matières albuminoïdes ne sont pas le ferment, elles lui servent simplement d'aliment; elles ne sont même pas indispensables. Cela résulte des expériences de M. Pasteur sur la fermentation dans les milieux artificiels. En effet, si dans une dissolution de sucre pur on introduit du bitartrate d'ammoniaque avec des phosphates de potasse, de chaux et de magnésie, et des traces de levûre, il y a fermentation: la levûre se développe, l'ammoniaque disparaît, son azote est assimilé pour former les matières albuminoïdes des nouveaux globules. L'azote des matières albuminoïdes ne passe donc pas à l'état d'ammoniaque; c'est l'inverse qui a lieu, ainsi que M. Duclaux l'a vérifié, après M. Pasteur. Ce développement dans un milieu artificiel n'est pas spécial à la levûre de bière. M. Pasteur a constaté le développement de *mucédinées* dans un milieu formé de 100 p. d'eau, 20 p. de sucre, 2 p. de bitartrate d'ammoniaque et 0^g,5 de cendres de levûre contenant des phosphates et des sels alcalins.

Dans ces milieux incomplets où chaque élément est indispensable, le développement se fait, mais plus péniblement que dans les milieux naturels. Il n'en sera pas de même, si, au lieu de mettre seulement les principes indispensables, on réunit tous les principes que l'expérience montre utiles à la plante, comme l'a fait M. Raulin. On constate dans ce cas que le développement est plus rapide que dans les milieux naturels.

L'addition seule du bitartrate d'ammoniaque aux jus sucrés naturels contenant, par conséquent, des matières albuminoïdes, active la fermentation alcoolique (M. Duclaux).

1737. Action de l'air. — On a cru longtemps que l'oxygène de l'air était nécessaire à la fermentation alcoolique; on se fondait sur l'expérience suivante de Gay-Lussac. Il introduisit sous deux éprouvettes sur la cuve à mercure, des grains de raisin qu'il y écrasa à l'aide d'une baguette de verre, puis il fit passer dans l'une des éprouvettes une bulle d'air. Il constata que le jus du raisin entra en fermentation dans l'éprouvette où il y avait une bulle d'air, tandis qu'il ne se produisit pas de fermentation de l'autre. La présence de l'oxygène avait eu pour effet de permettre aux germes qui existaient sur l'enveloppe des grains ou sur les parois de l'éprouvette d'acquiescer le degré de vitalité qui leur est nécessaire pour se développer et fonctionner comme ferment. La levûre, une fois constituée, n'a pas besoin d'air pour se développer, elle présente même cette propriété qui est caractéristique de plusieurs ferments, c'est qu'elle ne joue le rôle de ferment que lorsqu'elle est forcée de se développer à l'abri du contact de l'air, et en empruntant au sucre l'oxygène qui est nécessaire à son développement. Quand elle se trouve au contact de l'air, elle se développe et même rapidement, mais elle ne décompose pas le sucre, elle ne joue pas le rôle de ferment; elle conserve d'ailleurs la propriété de jouer de nouveau ce rôle, quand on la mettra en présence du sucre à l'abri du contact de l'air.

1738. Diverses levûres alcooliques. — La levûre de bière, étudiée par Lavoisier, Thénard, Gagnard-Latour, etc., est un ferment alcoolique, mais ce n'est pas le seul, ainsi que l'a reconnu M. Pasteur. Cette levûre est celle des bières anglaises et de la bière de Paris, c'est la levûre des fermentations hautes. Mais la fermentation du jus de raisin est déterminée par d'autres levûres alcooliques telles que le *saccharomices ellipsoïdeus*, qui est la plus abondante des levûres que l'on retrouve à la fin de la fermentation du jus de raisin, le *saccharomices apiculatus* et le *saccharomices pastorianus* que l'on rencontre fréquemment dans la fermentation des sucres de fruits. La levûre des bières allemandes à fermentation basse (1663) est différente des précédentes.

BOISSONS FERMENTÉES

Presque tous les sucres végétaux contiennent des matières sucrées et amylacées, associées à des substances albuminoïdes et minérales, susceptibles de contribuer

au développement de la fermentation alcoolique. C'est sur ce fait que repose la fabrication des boissons alcooliques ou fermentées, parmi lesquelles nous étudierons le vin, la bière et le cidre.

1739. Vins. Le vin résulte de la fermentation du jus ou moût de raisin. Ce jus renferme du sucre avec des matières albuminoïdes, des matières grasses, des matières colorantes et des acides tartrique et malique libres ou combinés avec la potasse. Il y existe enfin de petites quantités de phosphate de chaux, de sulfate de potasse et de chlorure de sodium.

Les raisins mûrs sont apportés dans de grandes cuves en bois, où on les foule avec les pieds. Le jus du raisin, ainsi écrasé, abandonné dans des celliers à une température d'environ 20°, ne tarde pas à entrer en fermentation; et il se produit un bouillonnement causé par le dégagement de l'acide carbonique, qui, soulevant peu à peu la pulpe du grain et la grappe, les réunit à la surface sous forme de croûte (*chapeau*).

Lorsque la fermentation se ralentit et que le bouillonnement a cessé, on foule le chapeau, de manière à mélanger de nouveau toute la masse; la fermentation reprend. Quand elle se ralentit de nouveau, on soutire le vin pour le mettre en tonneau, et on comprime le résidu ou marc au moyen d'une presse. La fermentation se termine lentement dans les tonneaux, dont on a eu soin de laisser la bonde ouverte pour permettre au gaz acide carbonique de se dégager.

Le vin s'éclaircit peu à peu; les débris du ferment, tenus en suspension, se déposent au fond du tonneau, avec l'excès de matière colorante et de bitartrate de potasse; le tout constitue ce qu'on appelle la *lie*. Le vin est alors soutiré de nouveau, puis enfin collé avec du blanc d'œuf ou de la gélatine: l'albumine ou la gélatine, en se coagulant sous l'influence de l'alcool et du tannin, entraînent toutes les matières qui troublaient encore la transparence du vin.

Le vin éclairci contient, outre l'eau et l'alcool, plusieurs corps, dont les uns préexistaient dans le jus du raisin, tandis que les autres se sont formés pendant la fermentation. Parmi les premiers, nous avons les matières grasses ou gommeuses et une petite quantité de matières albuminoïdes, ainsi qu'une partie des sels minéraux et végétaux du moût, les acides tartrique et malique libres. La matière colorante est fournie par la pellicule du raisin; le tannin provient de la râfle et des pépins; il donne aux vins leur âpreté. Parmi les matières formées pendant la fermentation, nous avons la glycérine et l'acide succinique qui paraît avoir une grande importance; il donne aux vins une partie de leur saveur. On y trouve également de l'acide acétique, produit de la désassimilation des globules de levûre de bière (M. Duclaux), un peu d'aldéhyde, produit de l'oxydation de l'alcool du vin, et des traces d'éthers, entre autres de l'éther œnanthique et de l'éther acétique.

Le moût du raisin contient toujours des sels ammoniacaux qui, pendant la fermentation, servent à faire la matière albuminoïde nécessaire au développement de la levûre alcoolique du raisin (M. Duclaux).

1740. Vins blancs. — Le vin blanc est souvent fabriqué avec des raisins blancs, mais beaucoup de vins blancs sont obtenus avec des raisins noirs. La matière colorante réside dans la pellicule des grains; elle ne se dissout dans le jus du raisin que quand celui-ci contient de l'alcool: si donc on sépare le jus des pellicules avant toute fermentation, on aura un moût capable de donner du vin blanc. Pour arriver à ce résultat, on écrase le raisin avec les pieds, de ma-

nière à en briser les grains, puis on soumet les raisins ainsi écrasés à l'action d'un pressoir, qui sépare immédiatement le jus incolore, de la râfle et des pellicules colorées. Le moût fermente comme à l'ordinaire, mais ne se colore pas. Les vins blancs contiennent moins de tannin que les vins rouges; on les clarifie avec de la colle de poisson.

Quand le raisin n'est pas arrivé à maturité, le moût que l'on en extrait n'est pas assez riche en sucre; on le *bonifie* en y ajoutant de la glucose.

1741. Vins mousseux. — On obtient les vins mousseux, ceux de Champagne, par exemple, en les mettant en bouteille, avec un peu de sucre candi, 3 à 5 pour 100. Le sucre éprouve la fermentation alcoolique sous l'influence du ferment qui existe encore dans le vin, même après clarification; l'acide carbonique emprisonné dans le vin, sous une pression de plusieurs atmosphères, le rend mousseux.

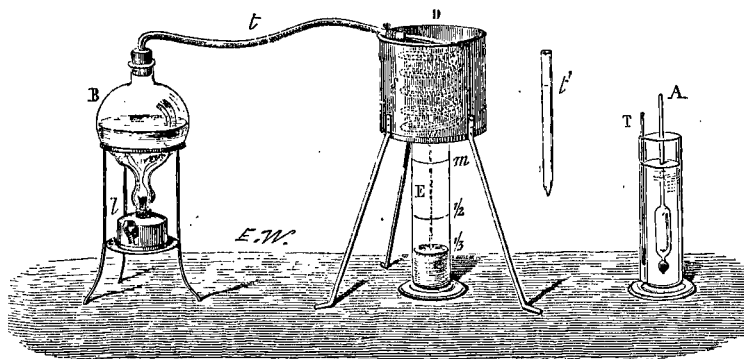


Fig. 457. — Alambic pour l'essai des vins.

1742. Richesse alcoolique des vins. — Pour déterminer la richesse alcoolique d'un vin, il faut en extraire l'alcool par distillation à l'aide d'un petit alambic (fig. 457). Cet appareil se compose d'un ballon de verre, que l'on ferme avec un bouchon et un tube de caoutchouc, aboutissant à un tube de cuivre qui s'enroule en serpentín dans un cylindre de laiton appelé réfrigérant. Une éprouvette contient, jusqu'au trait *m*, environ 35 centimètres cubes, elle sert à mesurer le vin à essayer; on la rince avec de l'eau remplissant le tube *t'*, et on ajoute cette eau au vin. Le produit distillé est reçu dans la même éprouvette. On arrête la distillation quand on a recueilli le $\frac{1}{3}$ environ du volume du vin employé; l'expérience prouve que tout l'alcool a distillé; on complète avec de l'eau le volume jusqu'à *m*, et on détermine le degré alcoolique avec l'alcoomètre centésimal A de Gay-Lussac qui, à la température de 15°, donne immédiatement le nombre de centièmes d'alcool contenus dans un volume du mélange d'eau et d'alcool. Si la température donnée par le thermomètre T est différente, on fait une correction à l'aide d'une table dressée d'avance. M. Maumené conseille d'ajouter d'abord au vin un peu d'alcali pour neutraliser les acides et empêcher leur vaporisation, qui pourrait changer la densité du liquide condensé dans l'éprouvette E et modifier les indications de l'alcoomètre. On trouve ainsi en alcool pour 100 volumes :

Vin de Madère.	20,48	Vin de Champagne mousseux.	11,69
— de Roussillon.	16,67	— de Frontignan.	11,76
— de Grenache.	16,00	— de Bordeaux. . . de 7,5 à	11,00
— de Sauterne blanc.	13,00	— de Bourgogne rouge	7,66
— de Grave.	12,50	— de Chablis blanc.	7,53

1743. Maladies des vins. — Beaucoup de vins sont sujets à diverses maladies qui, jusque dans ces dernières années, ne permettaient pas de les conserver.

Ces maladies proviennent du développement de certains germes, que l'air a apportés pendant la fermentation, ou qu'il avait déposés à la surface des grains du raisin. Ces germes étaient restés dans le jus, sans se développer d'abord, parce que le milieu leur était moins favorable qu'à la levûre alcoolique du raisin ; mais peu à peu, quand cette levûre a épuisé son action, les ferments qui peuvent se développer dans un milieu acide et privé d'oxygène apparaissent⁴.

1744. 1^o Vins acides. — Quand le vin se trouve dans des tonneaux incomplètement remplis ou mal bouchés, il subit la *fermentation acétique* ; le *mycoderma aceti* se développe et, absorbant l'oxygène de l'air, oxyde l'alcool du vin et le transforme en vinaigre. On dit alors que le vin est *acide*, ou *piqué*, ou *aigre*.

Souvent, quand l'oxygène peut arriver facilement, le *mycoderma vini* (fleur du vin) se développe à la surface du liquide ; il absorbe l'oxygène de l'air et brûle l'alcool en donnant de l'eau et de l'acide carbonique.

1745. 2^o Vins tournés, montés ou poussés. — Quelquefois, quand la température s'élève peu à peu, en été, dans les caves, le vin *tourne*, il est trouble. Pendant cette altération du vin, il se produit de l'acide carbonique : aussi, dès qu'on pratique une ouverture au tonneau, le vin jaillit avec force, on dit qu'il a la pousse ; il s'affaiblit, devient fade. La bière et le cidre tournent comme le vin.

Cette maladie est due à de petits filaments d'une extrême ténuité ayant souvent moins de $\frac{1}{1000}$ de millimètre de diamètre et de longueur très variable.

1746. 3^o Vins gras, huileux, filants. — Cette maladie, ou *fermentation visqueuse* (1765), à laquelle sont sujets surtout les vins blancs, est due à des filaments composés, non d'articles, mais de chapelets de grains.

1747. 4^o Vins amers. — La maladie de l'amertume atteint les vins vieux, c'est-à-dire les vins fins conservés à cause de leurs qualités. Elle est due à un parasite formé de branchages composés d'articles noueux.

1748. Chauffage des vins. — L'étude de ces diverses maladies et des conditions de leur développement a permis à M. Pasteur d'établir qu'il suffit de chauffer quelques minutes les vins à 55° pour détruire tous les parasites et assurer la conservation indéfinie des vins. Une dépense de 10 à 12 centimes par hectolitre permet de transformer les vins les plus altérables en vins de garde. Les vins chauffés s'améliorent plus en vieillissant que les vins non chauffés (M. Pasteur).

L'application de ce procédé de chauffage permet aux vignerons qui cultivent les 2 millions d'hectares de vigne que la France possède d'expédier au loin, et sans crainte, les 70 millions d'hectolitres de vin qu'ils produisent, tandis

⁴ Les infusoires ne se développeront pas parce qu'ils sont tués par les acides.

qu'ils étaient naguère obligés d'en distiller la plus grande partie, surtout dans le Midi, où les vins s'altéraient au bout de très peu de temps.

1749. Bière. — La bière est une infusion d'orge germée, soumise à la fermentation après avoir été additionnée du principe amer et aromatique du houblon. Elle se prépare en transformant d'abord en *glucose* la matière amylicée de l'orge et en faisant fermenter ensuite le *moût sucré* obtenu.

1750. 1° Maltage. — L'orge, comme les autres céréales, contient peu de sucre: aussi, pour en obtenir une liqueur fermentescible, il faut convertir en sucre une grande partie de l'amidon qu'elle contient. Pour cela, après avoir préalablement humecté d'eau l'orge, qui s'est par suite gonflée on la place dans un cellier ou *germoir*, à 1^{er} environ, sur le sol duquel on l'étend en couches de 40 à 50 cent. d'épaisseur. La germination se produit et il se forme de la *diastase*, substance azotée amorphe, qui jouit de la propriété de transformer l'amidon en dextrine et en glucose. Quand la gemmule a acquis une longueur égale aux 2/3 de la longueur du grain (*fig. 438*), ce qui arrive au bout de 10 jours environ, on retire l'orge du germoir et on la dessèche d'abord à l'air libre, puis dans une étuve appelée *touraille*, où la température s'élève graduellement jusqu'à 80°. Les grains, desséchés à cette température, sont facilement débarrassés de leurs radicules; on les concasse entre des meules suffisamment écartées, de manière à obtenir une farine grossière, et le produit ainsi obtenu, très riche en diastase, constitue le *malt*.

1751. 2° Brassage. — Le malt est soumis au *brassage* ou saccharification. Pour cela, on étend le malt en couches de 30 à 40 centimètres d'épaisseur, sur le fond percé d'une grande cuve à double fond (*fig. 439*). Par l'in-

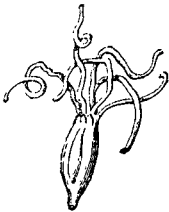


Fig. 458
Orge germée.

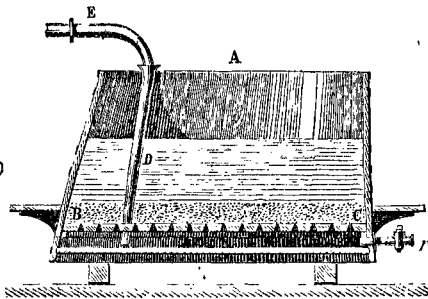


Fig. 459.
Cuve-matière pour le brassage de la bière.



Fig. 440.
Cône de houblon.

tervalle qui sépare les deux fonds, on introduit de l'eau chauffée à 60°, puis à 70°. Pour 38 hectolitres de malt on verse d'abord 27 hectolitres d'eau à 60°, puis, après un premier brassage, on ajoute 20 hectolitres d'eau à 90° et on brasse de nouveau; la température moyenne est de 70°. On brasse la matière, puis on ferme la cuve et on laisse reposer pendant trois heures: la diastase agit sur l'amidon et le transforme en dextrine et glucose qui se dissolvent dans l'eau. Le liquide prend alors le nom de *moût*. On soutire le moût et on en obtient environ 30 hectolitres. Pour extraire le reste du moût retenu par le malt, on soumet ce dernier à une seconde infusion avec 34 hec-

tolitres d'eau à 90°, puis à une troisième infusion avec 27 hectolitres d'eau à 95°. Le moût soutiré après la deuxième infusion est mêlé au premier, pour donner la bière ordinaire. Le produit de la troisième infusion donnera une seconde bière.

Le malt épuisé sert, sous le nom de *drèche*, pour la nourriture des chevaux, des vaches laitières et du bétail.

On remplace fréquemment une partie du malt par des matières sucrées, telles que la mélasse et la glucose de fécule. On peut également employer la fécule elle-même ou, comme à Louvain, des grains de blé ou d'avoine concassés, qui seront saccharifiés, dans la cuve matière, par la diastase en excès que contient le malt.

1752. 3° Houblonnage. — On soutire le moût et on le transporte dans des chaudières où on le fait bouillir avec du houblon (*fig. 440*), dans la proportion de 500 gr environ par 100 litres de bière. Le houblon communique à la bière un principe amer, d'un goût agréable et qui contribue à sa conservation.

1753. 4° Fermentation. — Le moût, ainsi houblonné, est refroidi rapidement, puis versé dans de grandes cuves où la *fermentation alcoolique* est déterminée par de la levûre de bière (5 à 4 kilog. pour 1000 litres de bière). Pendant cette fermentation, la levûre se développe et augmente considérablement. On soutire alors la bière et on la met dans des tonneaux où la fermentation continue. La mousse qui s'en échappe par la bonde, est recueillie et exprimée dans des sacs de toile: elle laisse un résidu solide qui

constitue la levûre de bière, employée pour les opérations suivantes et pour la panification. On clarifie ensuite la bière avec la colle de poisson.

Le goût et les propriétés de la bière dépendent beaucoup de la levûre alcoolique (**1738**) que l'on a employée pour la fermentation. La levûre des bières anglaises, *levûre haute*, levûre superficielle, mise dans un moût à la température de 10°, par exemple, donnera une bière toute différente de celle que produira, avec le même moût, la *levûre basse* des bières allemandes.

Cette dernière fonctionne bien à température basse, de 2° à 8° environ, tandis que la levûre des bières anglaises se développe mal dans ces condi-

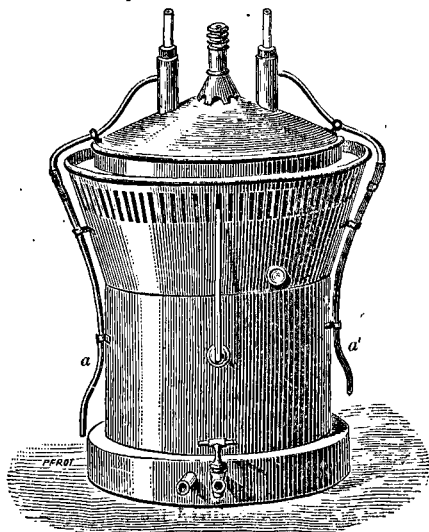


Fig. 441. — Cuve Pasteur.

tions, mais fonctionne bien de 10° à 20°.

1754. Procédé Pasteur. — Pendant le refroidissement du moût houblonné et pendant la fermentation, le liquide reçoit les germes contenus dans l'air. Il existe de plus des germes étrangers dans la levûre impure que l'on

emploie pour déterminer la fermentation. Quand la fermentation alcoolique est terminée, ces germes se développent à leur tour et altèrent la bière qui se gâte en moins d'un mois. On retarde cette altération, sans réussir à l'empêcher, en mettant la bière dans des caves à température très basse, et en employant de la glace. M. Pasteur obtient de meilleurs résultats : il fait refroidir le moût rapidement dans une cuve couverte (fig. 441) refroidie extérieurement par un courant d'eau froide et ne communiquant avec l'extérieur que par deux tubes recourbés *a'* et *a'* comme les ballons à tube courbe de la figure 443; ensuite il détermine la fermentation avec une levûre bien exempte de tout germe étranger. La bière, ainsi préparée, a toutes les qualités des bonnes bières, et se conserve parfaitement.

1755. Composition. — Propriétés. — La bière contient, outre l'eau et l'alcool, de l'acide carbonique libre, du sucre, de la dextrine, des matières grasses, des matières albuminoïdes, des huiles essentielles et des sels minéraux. Elle continue d'ordinaire à fermenter en tonneaux ainsi qu'en bouteilles, et devient mousseuse. Sa richesse en alcool est moindre que celle du vin, comme l'indique le tableau suivant :

Ale de Burton.	8,16	Bière double de Munich.	3,6
Bière moyenne anglaise.	6,62	Bière de Strasbourg.	3,0
Bière de Lille supérieure.	4,46	Bière de Bavière ordinaire.	2,9
Bière de Lyon.	4,15	Bière double de Paris.	2,50

La bière apaise la soif et rafraîchit, grâce à la grande quantité d'eau et à l'acide carbonique qu'elle contient; l'alcool qu'elle renferme la rend stimulante. Les principes amers et aromatiques du houblon la rendent légèrement tonique et excitante. Le sucre, la dextrine, les matières grasses et albuminoïdes, ainsi que les sels minéraux où dominent l'acide phosphorique et la potasse, en font une boisson très nourrissante. Un litre de bière laisse 48 gr. de matières solides.

2 litres de bonne bière contiennent 1^{er},6 d'acide phosphorique, c'est-à-dire autant que 530 gr. de viande de bœuf ou que 220 gr. de pain.

On consomme annuellement, à Londres, 250 millions de litres de bière.

1756. Cidre. Poiré. — Le cidre est la boisson fermentée que l'on obtient avec le jus des pommes (ouest et nord de la France, Angleterre, Russie, Amérique du Nord, etc.). Le poiré est une boisson analogue faite avec des poires. On en produit annuellement 4 millions d'hectolitres en Picardie et Normandie.

Le bon cidre contient environ 6 pour 100 d'alcool, de l'acide malique et des malates de potasse et de chaux, de la pectine, de l'acide pectique et des principes amers et aromatiques des pépins écrasés. Le cidre, récemment préparé, a une saveur douce et sucrée; mis en bouteilles, il devient mousseux; mais, si on l'abandonne longtemps à l'air, il devient amer et légèrement acide.

1757. Alcools d'industrie. — Jusque vers 1850, trois départements du Midi, les départements de l'Aude, de l'Hérault et du Gard, produisaient presque tout l'alcool consommé en France. Les départements du Nord produisaient à peine 95 000 hectolitres d'alcool de mauvais goût, tandis que la consommation générale était de 500 000 hectolitres.

Depuis cette époque, la consommation a plus que doublé, pendant que la maladie de la vigne et les mauvaises vendanges réduisaient de près des deux tiers la production du Midi. Pour rétablir l'équilibre entre la consommation, sans cesse croissante, et la production de l'alcool, qui diminuait et était me-

macée de s'anéantir, on dut avoir recours à d'autres sources. Au lieu de se contenter de distiller les liqueurs fermentées, *vin*, *bière* ou *cidre*, il fallut prendre des matières sucrées, les faire fermenter, puis les distiller. Plus tard on s'adressa aux matières amylacées (céréales, féculés) susceptibles de se transformer d'abord en sucre par la diastase et ensuite en alcool par fermentation. On eut ainsi les alcools d'industrie : *alcools de grains*, de *pommes de terre* ou de *betterave*. De là le développement d'industries dont il nous faut indiquer rapidement les principaux résultats :

FABRICATION DE L'ALCOOL EN FRANCE.

Alcool de vin	506,900 hectolitres.
— de mélasse	412,800 —
— de betteraves	208,150 —
— de grains, pommes de terre	122,150 —
	1,250,000 —

Cette production annuelle s'est élevée à 1,828,310 hectolitres.

1758. Alcools de grains. — C'est ordinairement le seigle que l'on emploie presque partout; on y mêle de l'orge, du maïs ou des blés avariés.

Les grains concassés sont mêlés avec le quart de leur poids d'orge germée (*malt des brasseurs*), riche en diastase; le tout est délayé dans l'eau, dont la température est portée à 55° environ. Au bout de trois heures, la saccharification est complète, on fait refroidir à 15 ou 20°, et on ajoute de la levûre de bière. Quarante-huit heures après, la fermentation est terminée; on peut soumettre le liquide à la distillation. 100 kil. de grains fournissent 29 litres d'alcool à 95°. Les résidus (*marcs* ou *vinasses*) mêlés avec de la paille ou du foin haché servent à la nourriture des bestiaux.

1759. Alcools de pommes de terre. — Les pommes de terre crues, réduites en pulpe, puis égouttées pour les débarrasser de leur eau de végétation, sont mêlées avec de l'orge germée et de l'eau, à la température de 50 à 55°.

Au bout de trois heures, la saccharification est terminée; on soutire le liquide, et on met en fermentation avec 2 kilogr. de levûre de bière (pressée) par 100 kilogr. de pulpe. Quand la fermentation est terminée, c'est-à-dire au bout de quarante-huit heures environ, on soumet à la distillation. Les marcs servent à la nourriture des bestiaux.

L'industrie des alcools de grains ou de pommes de terre alimente de spiritueux tous les pays du nord de l'Europe, dépourvus de vignes et de betteraves.

En France, la fabrication des alcools de grains ou de pommes de terre est moins développée. On y fait surtout des alcools de mélasse ou de betterave.

1760. Alcools de mélasse. — Les mélasses, qui marquent d'ordinaire 40° Baumé, sont étendues d'assez d'eau pour ne marquer que 8° environ à la température de 20°. On y ajoute, alors de 3 à 4 millièmes d'acide sulfurique. Cette addition donne au liquide une réaction acide, soit directement, soit en décomposant les sels alcalins ou calcaires. L'acidité a un double résultat: elle s'oppose au développement des infusoires et du ferment lactique: elle détermine, de plus, l'interversion du sucre ordinaire et permet la fermentation immédiate sous l'influence de la levûre de bière que l'on ajoute à raison de 2 kilogr. pour 100 de mélasse; la fermentation dure de trente à quarante heures: le degré s'abaisse de 8° à 1°, ou même à 0°. On soumet ensuite à la distillation: 100 kilogr. de mélasse fournissent 25 litres d'alcool absolu. 2

La fabrication des alcools de mélasse n'a guère d'avenir, et cela pour deux raisons : 1° les perfectionnements de la fabrication du sucre tendent à diminuer de plus en plus la production des mélasses ; 2° on peut retirer de la mélasse soit du sucre, soit de l'eau-de-vic. On retire l'alcool quand ce produit est d'un prix élevé et le sucre bon marché ; dans le cas contraire, on renonce à produire de l'alcool, on préfère extraire du sucre.

Si la fabrication de l'alcool des mélasses a peu d'avenir, il n'en est pas de même de la fabrication directe de l'alcool avec la betterave, qui exige un matériel très peu coûteux.

1761. Alcool de betterave. — Les betteraves sont lavées, râpées et pressées, comme dans les sucraeries. Le jus est additionné de 1^l à 2^k,5 d'acide sulfurique pour 1000 litres ; cette addition a le même but qu'avec les mélasses. On ajoute ensuite la levûre, et quand la fermentation est terminée, on distille. 1000 kilogr. de jus fournissent 35 litres d'alcool à 95° centésimaux. Le liquide brun résidu de la distillation (vinasses) contient les sels de triméthylamine et des sels de potasse qu'on extrait (665).

Les pulpes servent à la nourriture des bestiaux et à la fumure des terres.

La production de l'alcool de betteraves, n'emportant que le sucre sécrété par la racine, enrichit les pays qui s'y livrent, non seulement par la valeur vénale de l'alcool, mais par les résidus abondants qu'elle laisse, et qui, utilisés à la fumure des terres et à la nourriture du bétail, produisent de la viande de boucherie et des céréales.

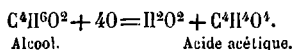
Les pays qui produisent le plus d'alcool d'industrie sont ceux qui donnent le plus grand rendement en céréales et le plus de bétail ; ce sont, par suite, ceux qui contribuent le plus largement à l'alimentation publ. que.

Il y a pour la France un intérêt considérable à développer l'industrie des alcools de betterave et à perfectionner les procédés de rectification, pour que nos alcools puissent lutter contre les alcools étrangers, qui, depuis l'époque de nos mauvaises vendanges, ont envahi les marchés français.

FERMENTATIONS DIVERSES

1762. Fermentation acétique. — Tout liquide contenant de l'alcool, ou susceptible de devenir alcoolique par la fermentation, peut s'acétifier.

L'acétification de l'alcool peut se représenter par la formule suivante :



On avait depuis les temps les plus reculés remarqué que le vin, la bière et le cidre, s'aigrissent à l'air, surtout en été.

Fabroni attribua ce phénomène à l'action d'une substance végétale animale analogue au gluten, sans reconnaître la nécessité de la présence de l'air. Lavoisier constata que dans l'acétification il y a absorption d'oxygène. Ed. Davy démontra, à l'aide du noir de platine, que c'est l'alcool qui se transforme en acide acétique en absorbant de l'oxygène.

M. Liebig admit que ce sont les matières azotées contenues dans les boissons fermentées qui absorbent l'oxygène et le portent sur l'alcool.

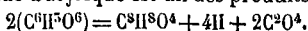
M. Pasteur a établi que la propriété de transporter l'oxygène de l'air sur l'alcool n'appartient pas aux matières azotées du liquide fermenté,

mais à un végétal *ferment* de $\frac{1}{1000}$ de millimètre de diamètre présentant un étranglement en son milieu, le *mycoderma aceti* (1211, fig. 394).

1763. Fermentation lactique. — La glucose placée dans des conditions différentes peut subir une autre fermentation caractérisée par un ferment particulier.

Si, par exemple, dans un liquide sucré on ajoute un sel ammoniacal, du phosphate et du carbonate de chaux, il se développe une fermentation qui produit de l'acide lactique : $C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^6H^6O^6)$. On peut constater que cette fermentation est corrélatrice de l'existence dans le liquide d'un ferment de nature végétale (*ferment lactique*) formé de globules beaucoup plus petits que ceux de la levûre de bière. Cette fermentation ne marche bien que dans une liqueur neutre et en présence de matières azotées : de là la nécessité du carbonate de chaux ou d'un autre carbonate alcalin susceptible de neutraliser l'acide lactique au fur et à mesure qu'il se forme. La fermentation alcoolique se produit au contraire dans un milieu acide.

1764. Fermentation butyrique. — La dissolution de lactate de chaux, une fois formée, subit elle-même une fermentation appelée *butyrique*, parce que l'acide butyrique est un des produits de la décomposition.



L'agent de cette fermentation est un *ferment animé* (M. Pasteur) formé de petites baguettes cylindriques, dont la longueur est comprise entre 0^m,02 et 0^m,002. Il se meut en glissant, se balançant, ou pirouettant. Ce vibrion est identique avec le *bacillus amylobacter*, qui dissout et fait fermenter la cellulose, l'amidon soluble, la dextrine, la glucose et le sucre interverti (M. Van Tieghem). Ce vibrion joue le rôle de ferment à l'abri de l'air, il présente ce fait remarquable que l'air le tue. C'est le premier exemple d'un être animé que l'air fait périr.

1765. Fermentation visqueuse. — Le sucre mêlé avec une décoction de levûre de bière filtrée, et abandonné à l'air, à 50°, donne peu à peu un liquide visqueux et filant; il s'est produit de la mannite, de l'acide carbonique et une matière visqueuse ayant la composition de la gomme. Le ferment est composé de petites cellules en chapelets. Le vin blanc subit souvent cette fermentation (1740).

1766. Fermentation gallique. — Elle a été décrite au § 1507.

1767. Fermentation ammoniacale. — Elle a été exposée au § 1724 bis.

1768. Fermentation putride. — Les matières animales ou végétales abandonnées à elles-mêmes s'altèrent spontanément; elles deviennent le siège de phénomènes particuliers accompagnés ordinairement d'exhalations fétides. On dit qu'il y a *putréfaction* ou *fermentation putride*.

1769. Phénomènes de la putréfaction. — C'est à M. Pasteur que l'on doit de reconnaître la cause, jusqu'alors ignorée, de la fermentation

putride. Cette fermentation est due à un animal microscopique du genre *vibrion*, et dont le germe est transporté par l'air. Ce vibrion, comme celui de la fermentation butyrique, ne se développe qu'à l'abri de l'oxygène.

Si la putréfaction se produit le plus souvent dans les liquides exposés au contact de l'air et de l'humidité, c'est qu'il se développe d'abord, à la surface du liquide et dans son intérieur, de *petits infusoires (bactéries, etc.)*, qui absorbent l'oxygène dissous et celui qui se trouve en contact avec la surface du liquide. C'est seulement lorsque tout l'oxygène de la liqueur a disparu que les vibrions peuvent se développer et déterminer la fermentation putride. Dès que la putréfaction a commencé, le liquide devient le siège de deux genres d'actions chimiques très-distinctes : les vibrions, d'une part, vivant sans la coopération de l'air, transforment les matières azotées en produits plus simples, mais encore complexes ; d'autre part, les bactéries déterminent la combustion de ces mêmes produits et les ramènent à l'état d'eau, d'ammoniaque et d'acide carbonique.

En empêchant la putréfaction extérieure, on ne réussit pas toujours à conserver aux corps leur structure et leurs qualités premières, parce qu'il y a toujours les réactions des solides et des liquides les uns sur les autres. C'est ainsi que la viande enveloppée d'un linge imbibé d'alcool, et placée dans un vase clos, pour éviter l'évaporation de ce liquide, ne se putréfie pas, mais se faisant d'une manière très-prononcée.

1770. Origine des ferments.— Les ferments existent à l'état de germes dans l'air ; en effet, si l'on recueille les poussières en suspension dans l'atmosphère, en faisant passer un courant d'air dans un tube de verre contenant une bourre de *coton nitrique* soluble dans l'éther, on peut, après avoir dissous cette bourre, étudier au microscope les poussières déposées. On y constate la présence de germes ; on peut en suivre le développement dans des milieux convenables, comme l'ont fait M. Pasteur et M. Duclaux.

Ces germes se déposent sur tous les corps, et il est facile de constater leur présence sur la pellicule des grains du raisin, par exemple. Il suffit de tremper une grappe dans un verre d'eau, de l'y remuer quelques instants, puis de laisser reposer l'eau, pour constater qu'elle dépose des germes dont on peut suivre le développement dans un jus sucré. Les dissolutions des matières organiques les plus altérables ne fermentent pas, si elles ne contiennent pas de germes, et si elles sont en contact avec de l'air dépouillé de germes.

Pour le démontrer, M. Pasteur place le liquide fermentescible, eau sucrée, eau de foin ou bouillon de ménage, etc., dans des ballons de verre (fig. 442) dont le col étiré peut être mis en communication avec un tube de platine maintenu au rouge. Il fait bouillir le liquide de manière à détruire les germes qui pourraient s'y trouver. Il chauffe également les parois du ballon et de son col, et il ne laisse enfin rentrer, pendant le refroidissement, que de l'air dont les germes ont été détruits

par la température élevée du tube de platine. Les ballons ainsi remplis et fermés se conservent indéfiniment, sans que les liquides qu'ils contiennent éprouvent la moindre altération. Le liquide n'a pas cessé d'être altérable, car, si on casse le col du ballon, on voit, au bout de très peu de temps, le liquide s'altérer.

Comme cette expérience est capitale, M. Pasteur a voulu la répéter en laissant rentrer dans le ballon de l'air n'ayant pas été chauffé. Pour cela, il courbe le col longuement effilé (fig. 443), qui descend jusqu'au



Fig. 442.
Ballon avec liquide fermentescible.

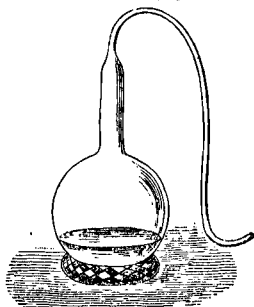


Fig. 443.
Ballon à col courbe ouvert.

bas du ballon; il fait bouillir le liquide de manière à détruire les germes qu'il contient, et chauffe à la lampe à alcool les parois du ballon et du col effilé; cela fait, il laisse rentrer l'air lentement, après avoir entouré l'ouverture d'un tampon d'amiant où les germes ont été préalablement détruits par la chaleur. Les liquides les plus altérables placés dans ces conditions se conservent parfaitement: du lait chauffé dans un de ces ballons à la température de 120° reste ensuite sans altération au contact de l'air dépouillé de germes; c'est ce que l'on constate facilement; car, en brisant le col du ballon, on reconnaît, par un papier de tournesol, que ce lait est alcalin comme le lait frais, tandis qu'il devient acide, et contient de l'acide lactique, dès qu'il fermente.

1771. Remarque. — Une seule fermentation se développe en général dans un liquide exposé à l'air, quoique l'atmosphère contienne une grande quantité de germes différents; cela tient à ce que les ferments ont besoin, pour se développer, non-seulement d'une température convenable, mais encore d'éléments appropriés.

Ainsi, le jus du raisin abandonné à l'air fermente, et le ferment qui s'y développe à basse température est uniquement le ferment alcoolique du raisin. La levûre de bière à fermentation superficielle ne s'y développerait pas, comme l'a constaté M. Pasteur. Dans de l'eau sucrée mêlée d'un sel ammoniacal, de carbonate et de phosphate de chaux, ce sera, au contraire, le ferment lactique qui se développera, parce que ce milieu neutre lui convient mieux qu'à tout autre ferment.

M. Raulin, en faisant varier la composition d'un milieu artificiel, a de même constaté que le germe qui se développait de préférence aux autres dépendait de la composition de ce milieu.

CONSERVATION DES MATIÈRES ANIMALES

1772. Procédés de conservation. — Connaissant les conditions dans lesquelles les ferments se développent, on peut chercher les moyens d'empêcher toute fermentation et en déduire les procédés à employer pour conserver les substances organiques. Les uns sont destinés à *empêcher le développement* des germes qui peuvent produire une fermentation, les autres ont pour but de *détruire* ces germes.

1773. Arrêt de développement. — On arrête le développement des germes par la dessiccation ou l'abaissement de température,

1° **DESSICCATION.** — Les viandes et les légumes desséchés peuvent être conservés, et expédiés à de grandes distances, sans subir d'altération. C'est par la dessiccation que l'on prépare les plantes pour les herbiers, ainsi que les fruits secs, pruneaux, raisins, etc.

2° **ABAISSEMENT DE TEMPÉRATURE.** — L'usage de mettre dans un endroit frais les matières que l'on veut préserver de toute altération est fondé sur ce que les fermentations ne se développent pas aux basses températures. C'est ainsi que la glace sert à conserver le poisson et les viandes.

1774. Destruction des germes. — On détruit les germes par la cuisson ou à l'aide de substances antiseptiques.

1° **CUISSON.** — La cuisson, en détruisant les germes, retarde la fermentation putride, mais seulement pour quelque temps, parce que l'air ramène sans cesse de nouveaux germes.

2° **CUISSON ET PRIVATION D'AIR.** — On arrive à un résultat plus satisfaisant dans le procédé d'Appert : on introduit les matières à conserver dans des vases en fer-blanc que l'on porte à 100° en les plongeant dans l'eau bouillante, et qu'on ferme hermétiquement ; on les chauffe ensuite de nouveau. Par la première cuisson, on détruit les germes qui existaient dans les matières à préserver, et par la seconde ébullition, on détruit ceux qui ont pu s'introduire au moment de la fermeture.

3° **ANTISEPTIQUES.** — La *créosote*, qui existe en vapeur dans la fumée du bois et qui contient des acides analogues aux acides phénique et crésylique, est un très-bon antiseptique : c'est grâce à elle que se conservent les viandes fumées : jambons, harengs saurs, etc. ; on y ajoute l'action préservatrice du sel marin.

L'*alcool*, employé pour la conservation des fruits dits à l'eau-de-vie et pour les collections d'histoire naturelle, est un bon antiseptique.

On se sert du *chlorure de mercure*, et mieux du chlorure double de mercure et d'ammoniaque (*sel Alembroth*, pour rendre les pièces d'anatomie et les objets d'histoire naturelle imputrescibles et inattaquables par les insectes.

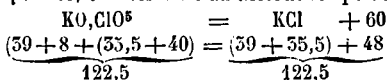
PROBLÈMES DE CHIMIE

PRÉPARATIONS. — ANALYSE EUDIOMÉTRIQUE. — SOLUBILITÉ DES GAZ. — ANALYSES USUELLES.
LOI DE GAY-LUSSAC.

PRÉPARATIONS

1^{er} Problème. — Combien peut-on obtenir de grammes d'oxygène par la décomposition de 100 gr. de chlorate de potasse ?

SOLUTION. — Reprenons la formule qui représente (42, 3^e) la décomposition du chlorate de potasse, et inscrivons au-dessous les poids équivalents :



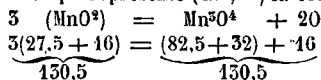
122^{gr},5 de chlorate de potasse fournissent donc 48^{gr} d'oxygène.

1^{er} fournira . . . $\frac{48^{\text{gr}}}{122,5}$ et 100^{gr} fourniront $\frac{48 \times 100}{122,5} = 39^{\text{gr}},185$.

R. = 39^{gr},185.

2^e Problème. — Combien faut-il calciner de bioxyde de manganèse pur, pour préparer 200 grammes d'oxygène ?

SOLUTION. — La formule qui représente (42, 1^e) la réaction est :



Pour avoir 16^{gr} d'oxygène, il faut 130,5 de bioxyde.

» 1^{er} $\frac{130,5}{16}$

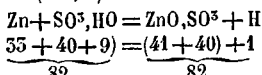
» 200^{gr} $\frac{130,5 \times 200}{16} = 1^{\text{k}},651,25^{\text{gr}}$

R. = 1^k,652^{gr}.

3^e Problème. — Combien, dans un flacon contenant une quantité suffisante d'acide sulfurique étendu d'eau, faut-il mettre de zinc pour obtenir 500 litres de gaz hydrogène mesuré sec à 0° et sous la pression de 760^{mm} ?

SOLUTION. — Nous savons (73) que 1 litre de gaz hydrogène sec à 0° et sous la pression de 760 millimètres pèse 1^{gr},293 \times 0,0692 = 0^{gr},089. 500 litres pèseront 500 \times 0^{gr},089 = 44^{gr},500. Le problème revient donc à chercher le poids de zinc nécessaire pour obtenir 44^{gr},500 de gaz hydrogène.

La formule qui représente (71, 2^e) la réaction est :



Il en résulte que, pour avoir 1^{er} d'hydrogène, il faut dissoudre 33^{er} de zinc.

$$44^{\text{er}},5 \dots 44,5! \times 33 = 1^{\text{k}},468,5.$$

R. = 1^k,469.

4^o Problème. — Quel poids de fil de fer faut-il chauffer au rouge, dans un tube de porcelaine, pour qu'en y faisant passer de la vapeur d'eau on obtienne 50 litres d'hydrogène, mesurés secs à 10° sous la pression de 750^{mm} ?

SOLUTION. — 1 litre d'air sec à 10° sous la pression de 750^{mm} pèse (61) :

$$\frac{1^{\text{er}},293}{(1 + 0,00367 \times 10)} \times \frac{750}{760}$$

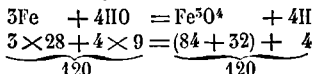
Le poids de 1 litre d'hydrogène dans les mêmes condition st :

$$\frac{1^{\text{er}},293}{(1 + 0,00367 \times 10)} \times \frac{750}{760} \times 0,0692,$$

et le poids de 50 litres sera : $\frac{1,293 \times 750 \times 0,0692 \times 50}{(1 + 0,00367 \times 10)760} = 4^{\text{er}},420.$

Le problème revient donc à chercher le poids du fer qu'il faudra chauffer dans un courant de vapeur d'eau pour avoir 4^{er},420 d'hydrogène.

La formule de la réaction est (71, 1^o) :



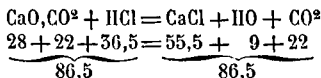
Pour obtenir 4^{er} d'hydrogène, il faut donc 84^{er} de fer.

$$\begin{array}{r} 1^{\text{er}} \dots \dots \dots \frac{84}{4} \\ 4^{\text{er}},420 \dots \dots \dots \frac{84 \times 4,420}{4} = 92^{\text{er}},82 \end{array}$$

R. = 92^{er},820.

5^o Problème. — Sur 40 grammes de carbonate de chaux placés dans un flacon à moitié rempli d'eau on verse une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour obtenir une décomposition complète du carbonate. On demande quel sera le volume de l'acide carbonique mis en liberté, le gaz étant mesuré sec à 20° sous la pression de 770 millimètres.

SOLUTION. — La réaction est représentée (131) par la formule



50^{er} de carbonate de chaux dégagent donc 22^{er} d'acide carbonique.

$$\begin{array}{r} 1^{\text{er}} \dots \dots \dots \frac{22}{50} \\ 40^{\text{er}} \dots \dots \dots \frac{22 \times 40}{50} = 17^{\text{er}},600. \end{array}$$

Reste à déterminer le volume occupé, dans les conditions indiquées, par 17^{er},60 de gaz acide carbonique.

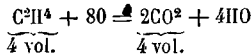
Or un litre d'air à 20°, sous 770^{mm}, pèse $\frac{1^{\text{er}},293 \times 770}{(1 + 0,00367 \times 20) 760}$

Le poids de 1 litre d'acide carbonique dans les mêmes conditions sera :

$$\frac{1,293 \times 770 \times 1,529}{(1 + 0,00367 \times 20)760}$$

dans ce résidu en absorbe 45^{cc}; puis le phosphore absorbe 91^{cc}. Conclure, de ces données, la proportion de chacun des gaz dans le mélange primitif.

SOLUTION. — Le résidu laissé après l'absorption de l'acide carbonique et de l'excès d'oxygène est égal à 17^{cc} d'azote. On avait donc primitivement 83^{cc} d'un mélange d'hydrogène et de protocarbure d'hydrogène. Or le protocarbure d'hydrogène donne, en brûlant, un volume égal d'acide carbonique :



Il y avait donc 45^{cc} de protocarbure d'hydrogène, puisque c'est précisément là le volume de l'acide carbonique formé.

Le volume de l'hydrogène libre était, par suite, 83^{cc} — 45^{cc} = 38^{cc}.

R. = Azote 17^{cc}. Hydrogène 38^{cc}. Protocarbure d'hydrogène 45^{cc}.

On a une vérification du volume de l'hydrogène dans le volume 91^{cc} de l'oxygène qui reste après la combustion. En effet, il en a été employé 200^{cc} — 91^{cc} = 109^{cc}. Or l'hydrogène libre exige la moitié de son volume d'oxygène, tandis que le protocarbure en prend le double de son volume. Les 45^{cc} de protocarbure ayant absorbé 90^{cc} d'oxygène, il y en a seulement 109^{cc} — 90^{cc} = 19^{cc} d'employé à brûler 19 × 2 = 38^{cc} d'hydrogène.

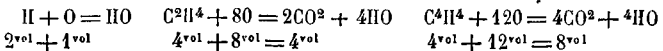
9^e Problème. — On fait passer dans l'eudiomètre 100^{cc} d'un mélange d'hydrogène, de protocarbure d'hydrogène, de bicarbure d'hydrogène et d'azote, puis 250^{cc} d'oxygène. On excite l'étincelle et il reste 190^{cc} de résidu. Un fragment de potasse introduit dans ce gaz en absorbe 105^{cc}. Le phosphore absorbe ensuite dans le second résidu 70^{cc}. Quelle était la proportion de chacun des gaz dans le mélange primitif?

SOLUTION. — Il résulte des données du problème qu'il s'est formé dans la combustion 105^{cc} d'acide carbonique, et que dans le second résidu 190^{cc} — 105^{cc} = 85^{cc} il y a 70^{cc} d'oxygène et, par suite, 15^{cc} d'azote.

Appelons x, y, z , les volumes d'hydrogène, de protocarbure d'hydrogène et de bicarbure dont la somme forme les 85^{cc}. Nous avons une 1^{re} relation :

$$(1) \quad x + y + z = 85.$$

Le passage de l'étincelle a déterminé les combustions suivantes :



Ces formules nous montrent que l'hydrogène libre a exigé, pour brûler, la moitié de son volume $\frac{x}{2}$ d'oxygène; le protocarbure en a exigé le double de son volume ou $2y$, et le bicarbure le triple ou $3z$; on a, par suite, la relation :

$$(2) \quad \frac{x}{2} + 2y + 3z = 180.$$

Enfin les deux dernières formules montrent que le protocarbure donne son volume d'acide carbonique et le bicarbure le double de son volume; on a :

$$(3) \quad y + 2z = 105.$$

Si nous retranchons (3) de (2), nous obtenons $\frac{x}{2} + y + z = 75$, et, retranchant cette dernière équation de (1), on a $\frac{x}{2} = 10$, d'où $x = 20$.

En substituant cette valeur dans (1), et retranchant cette équation de (3) :

$$z - 20 = 105 - 85, \quad \text{d'où} \quad z = 40.$$

Cette valeur substituée dans (5) donne $z = 25$.

R. = Azote.	= 15	Protocarbure d'hydrogène. =	25
Hydrogène.	= 20	Bicarbure d'hydrogène. . . =	40

SOLUBILITÉ.

10^e Problème. — Dans un vase vide, de la capacité de 5 litres, on fait passer 1 litre d'eau saturée d'acide carbonique sous la pression de deux atmosphères, et 1 litre d'eau saturée de gaz oxygène à la pression de 770 millimètres. La température est 0°. Trouver la force élastique des gaz dans l'atmosphère qui surnage le liquide et le poids des gaz dissous? Le coefficient de solubilité de l'acide carbonique est 1,7; celui de l'oxygène est 0,041.

SOLUTION. — D'après la définition des coefficients de solubilité, il y a d'abord 1^{lit},7 d'acide carbonique dissous dans l'eau, et à la pression de 1,520 millimètres. Le volume du gaz à la fin de l'expérience, sous la pression inconnue x , est égal à $2 \times 1,7 + 3$, puisqu'il y a 2 litres d'eau et un espace de 5 litres au-dessus.

La pression x sera donc, d'après la loi de Mariotte, donnée par l'équation :

$$1,7 \times 1520 = (2 \times 1,7 + 3)x;$$

par un raisonnement semblable, la pression y du gaz oxygène à la fin de l'expérience sera donnée par l'équation

$$0,041 \times 770 = (2 \times 0,041 + 3)y;$$

d'où

$$x = \frac{1,7 \times 1520}{6,4} = 405^{\text{mm}},750, \quad y = \frac{0,041 \times 770}{5,082} = 10^{\text{mm}},243.$$

R. — La force élastique de l'atmosphère qui surnage le liquide est 415^{mm},995. Quant au poids de l'acide dissous, il est égal à :

$$1^{\text{sr}},293 \times 1,520 \times \frac{405,75}{760} \times 2 \times 1,7 = 3^{\text{sr}},5683.$$

Celui de l'oxygène dissout est :

$$1^{\text{sr}},293 \times 1,1056 \times \frac{10,243}{760} \times 2 \times 0,041 = 0^{\text{sr}},0016.$$

ANALYSES USUELLES.

11^e Problème. — On fait passer de la vapeur d'eau sur du charbon chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Le gaz qui sort du tube contient 5 pour 100 d'acide carbonique. Quelle est la nature et la composition du reste?

SOLUTION. — Nous avons vu (106) que de l'action de la vapeur d'eau sur le charbon au rouge il résulte de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et un peu d'acide carbonique. Les réactions sont exprimées par les formules :



La seconde formule nous prouve que pour 1 équivalent ou 2 volumes d'acide carbonique formé, il se produit 2 équivalents ou 4 volumes d'hydrogène. Comme, d'après l'énoncé du problème, il y a dans 100 volumes de gaz 5 volumes d'acide carbonique, il se sera formé, dans cette réaction, 10 volumes d'hydrogène. Les 85 autres volumes résultent de la réaction exprimée par la première formule. Or celle-ci nous indique que l'oxyde de carbone et l'hydro-

gène y prennent naissance à volumes égaux ; il y a donc $\frac{85}{2} = 42,5$ volumes d'oxyde de carbone. Et le volume total de l'hydrogène est $42,5 + 10 = 52,5$.
 R. = Acide carbonique = 5. Oxyde de carbone = 42,5. Hydrogène = 52,5.

12° Problème. — On fait dissoudre dans l'acide azotique 5 gr. d'un alliage d'argent et de cuivre. Dans cette dissolution on verse une quantité suffisante de sel marin. Le précipité de chlorure d'argent recueilli sur un filtre et desséché pèse 4 grammes. Quelles étaient les proportions de l'argent et du cuivre dans l'alliage ?

SOLUTION. — Un équivalent de chlorure d'argent $\text{AgCl} = (108 + 35,5)$ contient 108^{gr} d'argent.

$$\begin{array}{l} 1^{\text{er}} \text{ de chlorure d'argent contient donc } \frac{108}{143,5} \\ 4^{\text{er}}. \dots\dots\dots \frac{108 \times 4}{143,5} = 5^{\text{er}},040. \end{array}$$

Le poids de l'argent étant 5^{er},040, celui du cuivre est 5^{er} — 3,010 = 1^{er},990.

PROBLÈMES SUR LA LOI DE GAY-LUSSAC.

13° Problème. — Trouver la relation qui existe entre la densité d'un gaz composé et les densités des gaz composants, considérés dans les mêmes conditions de température et de pression.

Nous examinerons les trois cas qui se présentent le plus fréquemment.

1° Le composé est formé de volumes égaux unis sans condensation ; exemple : bioxyde d'azote formé de volumes égaux d'azote et d'oxygène.

Soient d, d' et D , les densités de l'azote, de l'oxygène et du bioxyde d'azote. Soit p le poids d'un litre d'air, dans les conditions où nous comparons ces gaz. Le poids de 1 litre d'azote sera pd , celui de 1 litre d'oxygène pd' , celui de 2 litres de bioxyde d'azote $2pD$.

Le poids du composé étant égal à la somme des poids des composants, on a :

$$pd + pd' = 2pD, \quad \text{d'où} \quad D = \frac{d + d'}{2}.$$

Donc, quand deux gaz s'unissent à volumes égaux, sans condensation, la densité du composé est la demi-somme des densités des gaz composants.

2° Le composé résulte de la combinaison de 2 volumes d'un gaz avec 1 volume d'un autre gaz condensés en 2 volumes. Exemple : protoxyde d'azote.

Soient d, d' et Δ , les densités de l'azote, de l'oxygène et du protoxyde d'azote, et p le poids d'un litre d'air dans les conditions où nous comparons ces gaz. Le poids de 2 litres d'azote est $2pd$, celui de 1 lit. d'oxygène pd' , celui de 2 litres de protoxyde d'azote $2p\Delta$.

Le poids du composé étant égal à la somme des poids des composants, on a :

$$2pd + pd' = 2p\Delta, \quad \text{d'où} \quad \Delta = d + \frac{d'}{2}.$$

Donc, quand deux volumes d'un gaz, en s'unissant à 1 volume d'un autre gaz, donnent 2 volumes d'un composé, la densité du composé est égale à la densité du premier gaz augmentée de la moitié de celle du second.

3° Le composé résulte de la combinaison d'un volume d'un gaz avec 3 volumes d'un autre gaz, condensés en 2 volumes. Exemple : ammoniacque.

Soient d, δ et Δ' , les densités de l'azote, de l'hydrogène et de l'ammoniacque, et p le poids d'un litre d'air dans les mêmes conditions. Le poids de 1 litre

d'azote est pd , celui de 3 litres d'hydrogène $3p\delta$, celui de 2 litres de gaz ammoniac $2p\Delta'$.

$$\text{D'où } pd + 3p\delta = 2p\Delta', \quad \text{et par suite, } \Delta = \frac{p + 3\delta}{2}.$$

Donc la densité de l'ammoniaque est égale à la demi-densité de l'azote plus une fois et demie la densité de l'hydrogène.

14^e Problème. — Étant donné le volume d'un gaz composé et celui de l'un des gaz composants, trouver le volume du second gaz composant.

Exemple : 1^o l'analyse du protoxyde d'azote par le sulfure de baryum (175) montre que 1 volume de protoxyde contient 1 volume d'azote ; on a donc, en employant les mêmes notations que précédemment, et représentant par x le volume de l'oxygène uni à 1 volume d'azote :

$$pD = pd + xpd' \quad \text{ou} \quad D = d + xd',$$

$$\text{d'où} \quad x = \frac{D - d}{d'}.$$

On aura donc le volume x en retranchant de la densité du protoxyde d'azote de celle de l'azote, et comparant le reste obtenu à la densité de l'oxygène. Ce reste étant ici la moitié de la densité de l'oxygène, on en déduit $x = \frac{1}{2}$ et, par suite, le protoxyde d'azote est composé de 1 volume d'azote et $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène condensés en 1 volume.

On obtient un résultat analogue avec l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique.

2^o L'analyse du bioxyde d'azote par ce procédé (180) donne :

$$p\Delta = \frac{1}{2}pd + xpd' \quad \text{ou} \quad \Delta = \frac{1}{2}d + xd',$$

$$\text{d'où} \quad x = \frac{\Delta - \frac{1}{2}d}{d'}.$$

On aura donc le volume x en retranchant de la densité du bioxyde d'azote la moitié de celle de l'azote, et comparant le reste obtenu à la densité de l'oxygène. Ce reste est ici la moitié de la densité de l'oxygène ; on en conclut $x = \frac{1}{2}$, c'est-à-dire que le volume de bioxyde d'azote est formé de $\frac{1}{2}$ volume d'azote et de $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène unis sans condensation.

3^o L'analyse du phosphore gazeux d'hydrogène par le cuivre (236) montre qu'un volume de ce phosphore contient $\frac{5}{2}$ volumes d'hydrogène. On aura le volume du phosphore qui entre dans ce phosphore en écrivant :

$$p\Delta_1 = \frac{5}{2}pd_1 + xpd_2 \quad \text{ou} \quad \Delta_1 = \frac{5}{2}d_1 + xd_2,$$

$$\text{d'où} \quad x = \frac{\Delta_1 - \frac{5}{2}d_1}{d_2}.$$

Il faudra donc de la densité du phosphore retrancher une fois et demie la densité de l'hydrogène et comparer le reste à la densité du phosphore ; on trouvera ainsi $x = \frac{1}{4}$; d'où l'on conclut que 1 volume de phosphore gazeux d'hydrogène est formé de 6 volumes d'hydrogène et de 1 volume de vapeur de phosphore condensés en 4 volumes.

15^e Problème. — Étant donné la composition en poids d'un gaz composé et la densité des gaz composants, déterminer la composition en vol. de ce composé.

Le chlorure d'arsenic (413) est formé de

Chlore	106,5
Arsenic	75
	181,5

La densité de vapeur du chlorure d'arsenic est 6,3.

Celle du chlore est 2,44, celle de l'arsenic 10,37.

Soit x le vol. du chlore qui s'unit à 1 vol. de vapeur d'arsenic, le poids d'un vol. de vapeur d'arsenic est p 10,37. Celui du volume x de chlore est xp 2,44.

On a donc :

$$\frac{p \times 10,37}{xp \times 2,44} = \frac{10,37}{x \times 2,44} = \frac{75}{106,5}, \quad \text{d'où} \quad x = \frac{10,37 \times 106,5}{75 \times 2,44} = 6.$$

Le volume de chlorure d'arsenic formé s'obtient en écrivant que le poids du composé est égal à la somme des poids des composants :

$$10,37p + 6 \times 2,44p = y \times 6,5 \times p,$$

d'où

$$y = \frac{10,37 + 6 \times 2,44}{6,5} = 4.$$

Donc 4 vol. de chlorure d'arsenic contiennent 6 vol. de chlore et 1 vol. d'arsenic.

16° Problème. — Déterminer la densité d'un gaz ou d'une vapeur, connaissant son équivalent en poids et en volume.

On a trois cas à distinguer :

1° Si l'équiv. du corps correspond à 2 vol., comme celui de l'hydrogène, cet équiv. e et celui de l'hydrogène représentent les poids de volumes égaux de ces gaz et sont, par suite, entre eux comme leurs densités. On a donc, en appelant e_2 l'équiv. de ce corps, d_2 sa densité, 1 l'équiv. de l'hydrogène dont la densité est 0,0692 :

$$\frac{d_2}{0,0692} = \frac{e_2}{1}, \quad \text{d'où} \quad d_2 = 0,0692 \times e_2.$$

On aura donc la densité d'un corps dont l'équivalent en volume est 2 en multipliant la densité de l'hydrogène par l'équivalent du corps.

2° Si l'équivalent du corps correspond à 1 volume, le double de cet équivalent correspondra à 2 volumes.

Cet équivalent $2e$, doublé, et l'équivalent 1 de l'hydrogène représentant les poids de volumes égaux de ces gaz, seront entre eux comme leurs densités. On a donc, en appelant e_1 l'équivalent de ce corps et d_1 sa densité :

$$\frac{d_1}{0,0692} = \frac{2 \times e_1}{1}, \quad \text{d'où} \quad d_1 = 0,0692 \times 2e_1.$$

On aura donc la densité d'un corps dont l'équivalent en volume est 1 en multipliant la densité de l'hydrogène par le double de l'équivalent du corps.

3° Si l'équiv. du corps correspond à 4 vol., la moitié $\frac{e_4}{2}$ de cet équiv. correspond à 2 vol., et, en répétant le même raisonnement, on aura :

$$\frac{d_4}{0,0692} = \frac{\frac{e_4}{2}}{1}, \quad \text{d'où} \quad d_4 = 0,0692 \times \frac{e_4}{2}$$

On aura donc la densité d'un corps dont l'équiv. correspond à 4 vol. en multipliant la densité de l'hydrogène par la moitié de l'équiv. du corps.

D'une manière générale, si l'équiv. du corps correspond à n vol., on aura :

$$d_n = \frac{0,0692 \times e_n}{\frac{1}{2}n}$$

17° Problème. — Étant donné la densité d'un gaz ou d'une vapeur et son équivalent en volume, déterminer son équivalent en poids.

Les relations établies au problème précédent :

$$d_1 = 0,0692 \times 2e_1 \quad \text{d'où} \quad e_1 = d_1 \times \frac{1}{2 \times 0,0692} = d_1 \times 7,22,$$

$$d_2 = 0,0692 \times e_2 \quad \text{d'où} \quad e_2 = d_2 \times \frac{1}{0,0692} = d_2 \times 14,44,$$

$$d_4 = 0,0692 \times \frac{e_4}{2} \quad \text{d'où} \quad e_4 = d_4 \times \frac{2}{0,0692} = d_4 \times 28,88,$$

nous montrent qu'on obtiendra l'équivalent en poids d'un corps dont la densité correspond à 1 volume en multipliant cette densité par 7,22.

Il faudra multiplier la densité par 14,44, si elle correspond à 2 volumes.

On multipliera la densité par 28,88, si elle correspond à 4 volumes.

18° Problème. — Étant donné la densité d'un gaz ou d'une vapeur et son équivalent en poids, déterminer son équivalent en volume.

Les relations établies au problème précédent :

$$e_1 = d_1 \times 7,22, \quad e_2 = d_2 \times 14,44, \quad e_4 = d_4 \times 28,88,$$

nous donnent :

$$\frac{e_1}{d_1 \times 7,22} = 1. \quad \frac{e_2}{d_2 \times 7,22} = 2. \quad \frac{e_4}{d_4 \times 7,22} = 4.$$

On aura donc l'équivalent en volume d'un gaz ou d'une vapeur dont on connaît l'équivalent en poids et la densité en divisant son équivalent en poids par le nombre que l'on obtiendra en multipliant sa densité par 7,22 = $\frac{1}{2 \times 0,0692}$.

On arrive au même résultat en multipliant l'équivalent en poids par le double de la densité de l'hydrogène et divisant le produit ainsi obtenu par la densité du gaz ou de la vapeur considéré.

19° Problème. — Connaissant l'équivalent en poids et l'équivalent en volume d'un gaz ou d'une vapeur, trouver le poids d'un litre de ce gaz à 0° et sous la pression de 760 millimètres; on sait qu'un litre d'hydrogène pèse, dans ces conditions, 0^{sr},089.

1^{er} cas. — L'oxyde de carbone ayant 14 pour équivalent en poids et 2 pour équivalent en volume pèsera, à égalité de volume, 14 fois plus que l'hydrogène. Le poids d'un litre d'oxyde de carbone sera donc égal à celui d'un litre d'hydrogène multiplié par 14.

D'une manière générale, le poids d'un litre d'un gaz dont l'équiv. correspond à 2 vol. obtiendra en multipliant le poids 0^{sr},089 par l'équiv. du corps :

$$p_2 = 0,089 \times e_2.$$

2° Par un raisonnement analogue, on verra que le poids d'un litre d'un gaz dont l'équivalent correspond à 1 volume s'obtiendra en multipliant le poids 0^{sr},089 par le double de son équivalent :

$$p_1 = 0,089 \times 2e_1.$$

3° Le poids d'un litre d'un gaz dont l'équivalent correspond à 4 volumes sera :

$$p_4 = 0,089 \times \frac{e_4}{2}.$$

PROBLÈMES A RÉSOUDRE.

20° Problème. — Combien faut-il décomposer de chlorate de potasse pour préparer 1 mètre cube d'oxygène sec à 0° et sous la pression de 760 millimètres? Quel est le poids du chlorure de potassium produit?

21° Problème. — Combien 1 kilogr. de bioxyde de manganèse pur peut-il par calcination produire de litres d'oxygène sec à 0° et sous 760^{mm} ?

22° Problème. — Combien 1 kilogr. de zinc peut-il, en se dissolvant dans l'acide sulfurique étendu d'eau, produire de litres d'oxygène mesuré sec à 15° et sous la pression de 750 millimètres ?

23° Problème. — Sur 30 grammes de fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine on fait passer de la vapeur d'eau. Quel sera le poids de la vapeur d'eau décomposée ? Quels seront le poids de l'oxyde de fer formé et le volume de l'hydrogène dégagé, le gaz étant mesuré sur la cuve à eau à 20° et sous 765^{mm} ? La force élastique maximum de la vapeur d'eau à 20° est 17^{mm},4.

24° Problème. — Combien faut-il mettre de fer et d'acide sulfurique monohydraté dans des tonneaux à moitié pleins d'eau pour préparer 100 mètres cubes d'hydrogène saturé d'humidité à 22° sous la pression de 766^{mm} ? La force élastique maximum de la vapeur d'eau à 22° est 19^{mm},99. Quel est le poids du sulfate de fer cristallisé que l'on peut obtenir par l'évaporation de la liqueur ?

25° Problème. — On a préparé de l'hydrogène avec 10^{gr} de zinc, et on s'en est servi pour réduire à l'état métallique 1^{gr} de bioxyde de cuivre. On demande quel vol. de gaz hydrogène doivent fournir les 10^{gr} de zinc, le gaz étant mesuré sur la cuve à eau à 10° et sous 765^{mm}. La force élastique maximum de la vapeur d'eau à 10° est 9^{mm},165. Combien est-il resté de ce gaz après la réduction de l'oxyde de cuivre, le gaz étant mesuré sur la cuve à eau à 26° sous 758^{mm} ; la tension de la vapeur d'eau étant 24^{mm},99 ? (*Conc. gén.*)

26° Problème. — Les équivalents du lithium, du sodium, du potassium, du rubidium, du cæsium et du thallium, étant 7, 23, 39, 85, 133 et 204, on demande combien 100^{gr} de chacun de ces métaux peuvent fournir d'hydrogène mesuré sec à 0° et sous 760^{mm}, par la décomposition de l'eau. (*Conc. gén.*)

27° Problème. — Quel est le poids de charbon qui peut être transformé en oxyde de carbone par l'oxygène contenu dans un kilogr. de peroxyde de fer pur et sec ? Quel volume d'air à 100° et sous 770^{mm} serait nécessaire pour transformer cet oxyde de carbone en acide carbonique, et quel volume occuperait cet acide carbonique à 10° sous 770^{mm} ? (*Conc. gén.*)

28° Problème. — Combien faut-il de cuivre pour préparer 100 litres de bioxyde d'azote, le gaz étant mesuré sec à 0° sous la pression de 770^{mm} ?

29° Problème. — Quel est le volume d'oxygène qu'il faudrait ajouter à 100 litres d'air, ces gaz étant mesurés à 15° et sous la pression de 50^{mm}, pour que le rapport des poids de l'azote et de l'oxygène y soit égal à celui de ces mêmes éléments dans l'acide azotique anhydre ? (*Conc. gén.*)

30° Problème. — Combien peut-on préparer de litres de cyanogène mesuré à 10°, et sous 770^{mm}, avec 100^{gr} de cyanure de mercure ? Combien faudrait-il employer de chlorate de potasse pour obtenir la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion du carbone contenu dans ce cyanogène ? (*Conc. gén.*)

31° Problème. — On fait passer dans un vase vide, de 2 litres de capacité, d'abord 1 litre d'eau distillée, puis un mélange d'oxygène et d'acide carbonique qui, à la pression de 760 millimètres, occuperait un volume de 3 litres. Quand la dissolution a été aussi complète que possible, la force élastique du mélange qui surmonte le liquide est 1,076 millimètres. Dans quel rapport se trouvaient les deux gaz dans le mélange ? Quelle est leur proportion dans l'atmosphère qui surmonte le liquide ? Le coefficient de solubilité de l'oxygène est 0,04, celui de l'acide carbonique est 1,7.

32° Problème. — Dans une éprouvette graduée, placée sur la cuve à mercure, et contenant 100^{cc} d'eau purgée d'air, on introduit 120^{cc} d'un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone mesurés sous 0^m,760. Quand l'eau s'est saturée de gaz, le volume du résidu est 80^{cc} sous 0^m640. Déduire de ces données et de la connaissance des coefficients de solubilité 1,7 et 0,33 à la température à laquelle on opère la composition du mélange.

33° Problème. — On traite par un excès d'acide chlorhydrique le résultat de la combinaison de 0^{gr}16 de soufre avec 0^{gr},25 de fer. On ajoute au gaz recueilli sur le mercure 260^{cc} d'oxygène, et on provoque la réaction par l'étincelle électrique. Quel est le vol. de chacun des gaz qui constituent le résidu gazeux mesuré à 15° et sous 750^{mm}? On ne tiendra pas compte de l'humidité Fe = 28. (*Conc. gén.*)

34° Problème. — On fait passer dans l'eudiomètre 200^{cc} d'air et 100^{cc} d'hydrogène, puis on excite l'étincelle. Quel est le vol. et la composition du résidu?

35° Problème. — On fait passer l'étincelle dans un mélange de 150^{cc} de bioxyde d'azote et de 200^{cc} d'hydrogène. Déterminer le volume et la composition du résidu.

36° Problème. — Quel est le volume de l'air qu'il faut mêler à 2 litres de bicarbonate d'hydrogène pour que l'approche d'une bougie y détermine une combustion complète? Quels sont les produits de cette combustion et la composition du résidu gazeux?

37° Problème. — On fait passer dans l'eudiomètre à mercure 200 volumes d'oxygène et 100 vol. d'un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone, de protocarbonate d'hydrogène, de bicarbonate d'hydrogène et d'azote, ces gaz étant mesurés à 0°. On chauffe le tout à 136°,5 et on excite l'étincelle. Il reste un résidu qui, à cette température, occupe 427,5 vol. La température étant ramenée à 0°, le résidu se réduit à 135 vol. dont 115 vol. sont absorbables par la potasse et 15 par le phosphore à chaud. Déduire de ces données la composition du mélange.

38° Problème. — Le gaz des hauts fourneaux au bois est formé d'un mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'azote. Comment pourrait-on y constater la présence de ces gaz et déterminer leur proportion?

39° Problème. — Les gaz qui se dégagent de la vase d'un étang sont formés d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène, de protocarbonate d'hydrogène et d'azote. Déterminer le volume de chacun de ces gaz.

40° Problème. — Le gaz de l'éclairage contient de l'acide sulfhydrique, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'azote, de l'hydrogène, et du protocarbonate d'hydrogène et du bicarbonate d'hydrogène. Comment pourrait-on déterminer le volume de chacun de ces gaz?

41° Problème. — Quel est le volume de gaz que peut dégager, en brûlant, 1 kilogr. de poudre de guerre, les gaz étant mesurés à 0° et sous 760^{mm}?

42° Problème. — 1 kilogr. de nitre étant donné, combien faut-il de carbone pour en convertir l'oxygène en acide carbonique? Combien produira-t-on de carbonate de potasse en poids? Combien d'azote en volume, le gaz étant sec à 10° et sous 752^{mm}? Combien d'acide carbonique libre en volume, dans les mêmes conditions? (*Conc. gén.*)

43° Problème. — A 1 litre de chlore gazeux pur et sec sous 760^{mm}, et à 0°, on ajoute une dissolution concentrée de potasse caustique. Il se forme du chlorure de potassium et du chlorate de potasse. On demande quels sont les poids de chlore qui entrent dans chacun de ces composés. (*Conc. gén.*)

44° Problème. — On a fait passer sur de l'oxyde de cuivre incandescent un mélange de protocarbure et de bicarbure d'hydrogène qui a donné 1^{er} d'eau et 1^{er},977 d'acide carbonique ; déterminer : 1° la composition du mélange, 2° son volume à 0° et sous 760 millimètres. (*Conc. gén.*)

45° Problème. — Sachant : 1° que 10 milligrammes d'acide cyanhydrique ont donné, dans une première analyse, 1320^{mm} et 270^{mm} d'eau ; le même poids d'acide a donné un volume d'azote correspondant à un poids de 420 milligrammes ; 2° qu'en décomposant par la chaleur 3^{er}780 de HgCy on a recueilli 3^{er} de mercure ; 3° enfin que la densité de HgCy est 0,967 ; celle du cyanogène, 1,806 ; celle de l'hydrogène 0,06926, trouver la composition en poids et en volume, et l'équivalent en poids et en volume de l'acide cyanhydrique ; l'équiv. en vol. de l'hydrogène est égal à 2 volumes.

46° Problème. — Combien faut-il de litres de chlore sec à 15° et sous la pression de 775^{mm} pour faire passer 100 grammes de sous-chlorure de mercure (Hg²Cl) à l'état de protochlorure (HgCl) ? (*Conc. gén.*)

47° Problème. — On a un mélange de sulfate de potasse et de sulfate de soude anhydre, pesant 1^{er},582. Après avoir dissous ce mélange dans l'eau, on en précipite l'acide sulfurique par l'azotate de baryte, et on obtient 2^{er},348 de sulfate de baryte insoluble. Déduire de ces données la quantité totale d'acide des deux sulfates et la proportion de chacun d'eux dans le mélange.

48° Problème. — Combien de bisulfate de potasse et de bicarbonate de soude faut-il faire réagir l'un sur l'autre pour préparer 1 litre d'eau de Seltz saturée à 15°, sous la pression de 6 atmosphères ?

49° Problème. — Quel volume de chlore mesuré sec à 0° et sous la pression de 0^m,760 faut-il faire passer sur un mélange d'alumine et de charbon, pour obtenir 1 kilogramme de chlorure d'aluminium ? Quel est le poids de l'alumine qui aura été décomposée ? Quel est le volume de l'oxyde de carbone mesuré sec à 0° et sous la pression de 0^m,760 qui se sera dégagé ? (*Conc. gén.* 1872.)

50° Problème. — On fait passer un courant de chlore dans de l'eau maintenue à 100° et dans laquelle on introduit 100 kilogr. de chlorure de potassium, ainsi que la quantité de chaux éteinte nécessaire pour qu'à la fin de l'opération la dissolution ne contienne que du chlorate de potasse et du chlorure de calcium.

On demande quels sont les poids du chlorate de potasse et du chlorure de calcium ainsi formés. Quel est le poids, de la chaux supposée monohydratée qu'il a fallu employer. Quel est le volume du chlore sec à 10° et sous la pression de 750 millimètres qui est intervenu dans la réaction.

Les équiv. sont : Cl = 35,5, K = 39, Ca = 20. (*Conc. gén.*)

51° Problème. — 5 grammes d'acide phosphoreux trihydraté introduits dans un appareil à hydrogène en activité s'y transforment en phosphure gazeux d'hydrogène. Le gaz ainsi produit est mesuré sur l'eau à 15° et sous la pression de 0^m,770 ; on le regarde comme insoluble dans l'eau. On demande quel est son volume. Quel est le poids du zinc qui a été employé pour fournir l'hydrogène nécessaire à la réaction. La force élastique maximum de la vapeur d'eau à 15° est 12^{mm},6. Le poids d'un litre d'air sec à 0° et sous 0^m,760 est 1^{er},293. $\alpha = 0,00367$. Ph = 31, Zn = 53. (*Conc. gén.*)

52° Problème. — Étant donné un mélange de phosphure d'hydrogène gazeux et d'hydrogène libre, on fait passer successivement ce mélange dans deux tubes de verre chauffés au rouge et contenant le premier de la tournure

de cuivre, le second de l'oxyde de cuivre. Le premier tube qui retient le phosphore a augmenté de 496 milligrammes. L'hydrogène, en passant dans le second tube, a réduit une partie de l'oxyde de cuivre et a donné 648^{mm} d'eau.

On demande de déduire de ces données le poids et le volume du phosphure d'hydrogène, ainsi que le poids et le volume d'hydrogène libre, qui existaient dans le mélange primitif. Les équiv. sont : Ph=31, O=8, H=1. La densité du phosphure gazeux d'hydrogène est 1,185. (*Conc. gén.*)

53° Problème. — Un composé *c* est formé de deux éléments *a* et *b* combinés dans la proportion de p^{er} du premier pour p^{er} du second.

La densité de vapeur du corps *a* est *d*; elle correspond à 2 volumes.

La densité de vapeur du corps *b* est *d'*; elle correspond à 1 volume.

La densité de vapeur du composé *c* est Δ ; elle correspond au volume de ce composé, qui contient un volume du corps *b*.

La densité de l'hydrogène est 0,069; elle correspond à 2 volumes; l'équivalent en poids de l'hydrogène est 1.

Ces corps étant à l'état gazeux, on demande de déduire de ces données :

1° Le volume du corps *a* qui se combine avec un volume du corps *b*;

2° Le volume du composé *c* qui résulte de cette combinaison ;

3° L'équivalent en poids du composé *c* et de chacun des deux corps composants.

On fera l'application des formules obtenues au cas particulier où l'on a :

$$p = 58,68, p' = 41,32, d = 2,45, d' = 10,35, \Delta = 6,26. \text{ (Conc. gén.)}$$

54° Problème. On se propose d'absorber ou de décomposer 10 litres d'acide sulfhydrique gazeux, mesurés à 20° centigrades, et à la pression de 750 millimètres. 1° Combien convient-il d'employer de chacun des réactifs suivants : chlore gazeux en poids; *id.* en volume à la même température et à la même pression : acide sulfureux gazeux en poids; *id.* en volume à la même température et à la même pression : perchlorure de fer anhydre? 2° Combien faudrait-il employer de protoxyde de sodium pour absorber cette même quantité d'acide sulfhydrique, et combien faudrait-il de sulfate de protoxyde de fer, de sulfate de protoxyde de zinc, de protochlorure de manganèse, pour décomposer le monosulfure de sodium ainsi produit? On fera connaître les réactions qui s'accomplissent entre ces divers corps, et on en donnera les formules exactes. Toutes les réactions dont il s'agit exigent le concours de l'eau; cependant, pour simplifier les calculs, on supposera que les réactifs solides sont employés à l'état anhydre; que les gaz sont pesés ou mesurés à l'état sec, et que les produits formés sont également considérés à l'état anhydre. (*Conc. gén.*)

55° Problème. — 1^{er} de fer pur, en limaille, agité dans un mortier avec un excès de protochlorure de mercure et une petite quantité d'eau, donne du protochlorure de fer et du sous-chlorure de mercure. On demande : 1° quels sont les poids de sous-chlorure de mercure et de protochlorure de fer qui auront ainsi pris naissance; 2° quel est le volume du chlore mesuré sec à 10° et sous la pression 0,770 qu'il faudrait faire absorber au sous-chlorure de mercure, pour le transformer en protochlorure; 3° quel volume de chlore, mesuré dans les mêmes conditions, il faudrait faire absorber au protochlorure de fer pour le transformer en sesquichlorure. (*Concours général.*)

56° Problème. — 1^{er},600 de fonte contenue dans une nacelle de porcelaine est placée dans la première partie d'un tube de verre horizontal dont la seconde moitié est remplie par 40^{er} de chlorure de potassium cristallisé.

On fait passer sur la fonte un courant de chlore en excès, pendant qu'on chauffe tout le tube au rouge sombre. Le fer, le soufre, le phosphore et le silicium se volatilisent à l'état de chlorures; le charbon reste dans la nacelle.

Le perchlorure de fer est retenu par la colonne de chlorure de potassium, tandis que le bichlorure de soufre, le perchlorure de phosphore et le chlorure de silicium vont se décomposer dans l'eau d'un tube en U qui est placé à la suite du tube horizontal. L'eau de ce tube est ensuite évaporée à sec avec un excès d'acide nitrique et un peu d'azotate de potasse.

En reprenant par l'eau la masse évaporée, on obtient un résidu insoluble de silice dont le poids est $0^{\text{r}},70$. La nouvelle dissolution évaporée à sec, avec du nitrate d'argent en excès, laisse, lorsqu'on reprend par l'eau bouillante, un précipité de phosphate jaune d'argent, dont le poids est de $0^{\text{r}},020$. La dernière dissolution traitée par l'azotate de baryte donne un précipité de sulfate de baryte dont le poids est de $0^{\text{r}},015$.

La nacelle contenait à la fin de l'expérience une quantité de carbone capable de produire 110^{cc} d'acide carbonique mesuré à 0° et sous la pression $0,760$.

Béduire de ces données : 1° La composition de la fonte;

2° L'augmentation de poids qu'ont éprouvée les 40 grammes de chlorure de potassium en fixant le perchlorure de fer;

3° Les poids des chlorures de soufre, de phosphore et de silicium qui étaient venus se décomposer dans l'eau du tube U.

Les équiv. sont $\text{Fe} = 28$, $\text{Ba} = 68,5$, $\text{Ag} = 108$. (*Conc. gén.*)

57° Problème. — On a un certain volume non mesuré d'un mélange gazeux formé de cyanogène, de protocarbure d'hydrogène et d'hydrogène. On ajoute à ce mélange introduit dans un eudiomètre 30^{cc} d'oxygène. Après détonation, il reste 25^{cc} dont 8^{cc} sont absorbables par la potasse caustique et 15^{cc} par une dissolution d'acide pyrogallique et de potasse. On demande : 1° le volume du mélange gazeux; 2° sa composition quantitative en vol. et en poids; 3° quels seraient les vol. et les compositions qualitative et quantitative d'un mélange de deux gaz seulement, consommant le même volume d'oxygène et fournissant les mêmes résultats à l'analyse eudiométrique. (*Conc. gén.*)

58° Problème. — On prend un certain poids d'un alliage de cuivre et d'argent que l'on chauffe dans de l'acide sulfurique concentré. Le produit est dissous dans l'eau, on ajoute à la dissolution une lame de cuivre du poids de 26 grammes; lorsque l'action est terminée, on trouve que la lame de cuivre avec ce qui s'y est déposé pèse 32 grammes. Le liquide surnageant est additionné de potasse caustique; le précipité est lavé et séché; son poids est de 45 grammes. On demande : 1° le poids de l'alliage; 2° sa teneur en argent et en cuivre; 3° la valeur à 0° et sous $0^{\text{m}},760$ du gaz recueilli pendant la dissolution de l'alliage dans l'acide sulfurique. Les équiv. sont : $\text{Cu} = 31,73$, $\text{Ag} = 108$, $\text{S} = 16$. La densité de l'hydrogène, $0,69$. (*Concours général.*)

59. Problème. — On décompose entièrement par la chaleur $36^{\text{r}},780$ de chlorate de potasse; on obtient 10 litres 070 d'oxygène mesuré sec à 0° et sous la pression de $0^{\text{m}},660$. Le résidu dissous dans l'eau est précipité par une solution de nitrate d'argent contenant 17^{gr} de sel par litre et dont on emploie 5 litres; le précipité pèse 43 grammes. On demande de calculer l'équivalent du chlore, du potassium et de l'azote.

Densité de l'oxygène $1,105$, équiv. de l'oxygène 8, équiv. de l'argent 108.

60. Problème. — Dans un flacon contenant 5 litres 525 de chlore sec, mesuré à 35° et sous la pression de 0^m,745, on verse 18^{gr},549 d'arsenic métallique en poudre. Après la réaction, on verse dans le même flacon un excès d'eau. Le liquide filtré est agité avec un volume de chlore égal au premier, jusqu'à dissolution complète. On demande la nature et la proportion des produits contenus dans la solution aqueuse avant et après l'action de la seconde portion de chlore.

Par quels moyens peut-on reconnaître ces produits et les doser? Reste-t-il des corps non dissous; quelle est leur nature et leur poids?

Les équivalents de l'arsenic, du chlore, de l'oxygène et de l'hydrogène, sont : 75; 33,5; 8; 1. (*Concours général*, 1879.)

61. Problème. — Un ballon de verre a une capacité de 279^{cc},3 à 17°. On le tare plein d'air sec à cette température et sous la pression de 756 millimètres. On y introduit ensuite du protochlorure de phosphore. On chauffe ce ballon à 170°; le protochlorure de phosphore se réduit en vapeur et chasse l'air du ballon; le perchlorure de phosphore se vaporise également. Quand la vaporisation est complète, on ferme au chalumeau le col du ballon préalablement étiré. Le ballon refroidi et porté de nouveau sur le plateau de la balance a éprouvé une augmentation de poids de 0^{gr},914.

En ouvrant la pointe du ballon sous l'eau pure récemment bouillie, on constate que le ballon se remplit complètement. Qu'est-il résulté de l'action de l'eau sur les chlorures contenus dans le ballon? La dissolution aqueuse ainsi obtenue traitée par un excès d'azotate d'argent additionnée d'acide azotique a produit 4^{gr},450 de chlorure d'argent.

Conclure de ces données: 1° le poids du mélange de protochlorure et de perchlorure de phosphore qui était resté dans le ballon.

TABLE DES MATIÈRES

CHIMIE INORGANIQUE

MÉTALLOÏDES

Introduction.		
NOTIONS PRÉLIMINAIRES	1	Chaleur de combustion 45
Corps simples, — composés	2	Historique de la combustion 44
Analyse, — synthèse	3	— respiration 45
Corps électro-positifs, — négatifs	5	Extraction de l'oxygène de l'air 45
CHANGEMENTS D'ÉTAT	6	OZONE. — Modes de production 47
Fusion, solidification, dissolution	6, 7	Propriétés. — Nature. — Réactifs. 49 à 54
Vaporisation, liquéfaction	7, 8	AZOTE. — Préparation. — Propriétés. 51 à 54
CRISTALLISATION	8	AIR. — Expériences de Lavoisier 55
Corps cristallisés, — amorphes	8	Analyse de l'air en volume 57
Cristallisation par voie sèche	8	Eudiomètre 58
— par voie humide	9	Analyse en poids (Dumas et Bous-
Systèmes cristallins	10	singault) 60
DIMORPHISME	12	Acide carbonique, vapeur d'eau 62
ISOMORPHISME	13	Composition constante de l'air 64
COMBINAISONS	14	Altération de l'air confiné 65
Combinaisons avec dégagement de		
chaleur	16	
Combinaisons avec absorption de		
chaleur	17	
Corps explosifs, état naissant	17, 18	
Action de la chaleur, électricité,		
lumière	19	
DISSOCIATION	21	
ALLOTROPIE. — ISOMÉRIE	25	
LOIS DES COMBINAISONS	24	
Loi des proportions définies	24	
Loi des proportions multiples	25	
Loi de Gay-Lussac ou des volumes	25	
DÉFINITION DES ÉQUIVALENTS EN POIDS	26	
Équivalents en volume	28	
NOMENCLATURE	28	
Métalloïdes, — métaux	29	
Composés oxygénés	30	
Acides	31	
Oxydes	32	
Sels	33	
Composés non oxygénés	34	
Hydracides	34	
Notations symboliques	35	
CHAPITRE PREMIER		
Oxygène. — Azote. — Air.		
OXYGÈNE. — Préparation par le bioxyde		
de manganèse	37	
— par le chlorate de potasse	39	
Combustion	42	
		CHAPITRE II
		Hydrogène. — Eau.
		HYDROGÈNE. — Préparation 66
		Légereté, — endosmose 69, 70
		Briquet à hydrogène 72
		Propriétés réductrices 75
		Chaleur de combinaison 74
		Applications : chalumbeau 74
		Soudure autogène. — lumière de
		Drummond 75
		EAU. — Sa composition. — Lavoisier. 77
		Synthèse eudiométrique 79
		— en poids (Dumas) 80
		Dissociation de la vapeur d'eau 85
		Gaz dissous, lois de solubilité. 85, 86
		Composition des eaux courantes 87
		Eau potable, séléniteuse 88, 89
		Eaux minérales 90
		EAU OXYGÉNÉE 91
		Réactifs de l'eau oxygénée 93
		CHAPITRE III
		Carbone et ses composés oxygénés
		ou hydrogénés. — Flamme.
		CARBONE. — Propriétés générales 94
		Action sur les composés oxygénés. 95
		CHARBONS NATURELS. — Diamant 97
		Graphite ou plombagine 99
		Anthracite. — Houille 101
		Lignites 102
		CHARBONS ARTIFICIELS. — Coke 102
		Charbon des cornues 103

Charbon de bois	104	Acide arsénique	194
Conductibilité, absorption des gaz .	106	Arséniure d'hydrogène	195
Noir de fumée	108	Empoisonnement par l'arsenic . .	195
— animal	108	CHAPITRE VI	
ACIDE CARBONIQUE. — Préparation .	109	Soufre et ses composés.	
Liquéfaction, solidification . . .	111	Sélénium. — Tellure.	
Dissociation	114	Soufre, extraction en Sicile	197
Synthèse de MM. Dumas et Stas . .	116	— — à Pouzzoles	198
Origine de l'acide carbonique . . .	117	Raffinage	199
Eau de Seltz	118	Soufre des pyrites	200
OXYDE DE CARBONE. — Préparation .	120	Dimorphisme du soufre	201
Asphyxie par le charbon	122	Soufre amorphe	205
COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DE CARBONE .	124	Soufre mou	204
PROTOCARBURE D'HYDROGÈNE (gaz des		Densité de vapeur	204
marais)	125	Applications	205
DICARBURE D'HYDROGÈNE	128	ACIDE SULFUREUX. — Préparation . .	206
Action du chlore	150	Liquéfaction	208
GAZ DE L'ÉCLAIRAGE	151	Dissociation	209
FLAMME	156	Action décolorante	212
Chalumeau	159	ACIDE HYDROSULFUREUX	215
Lampe de sûreté	141	ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE	214
CHAPITRE IV		Acide de Nordhausen	215
Composés oxygènes		— normal	216
ou hydrogénéés de l'azote.		Chambres de plomb	218
PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES	145	Emploi des pyrites	221
PROTOXYDE D'AZOTE. — Préparation .	144	Tour de Glover	225
Liquéfaction. — Propriétés	145	Purification. — Distillation . . .	224
BIOXYDE D'AZOTE. — Propriétés . . .	148	Propriétés	225
ACIDE AZOTEUX	151	Applications	228
ACIDE HYPOAZOTIQUE	152	Acide hyposulfureux	229
ACIDE AZOTIQUE. — Acide anhydre . .	154	— hyposulfurique	250
Acide hydraté	155	SÉRIE THIONIQUE	250
Propriétés chimiques	157	ACIDE SULFHYDRIQUE. — Préparation .	251
Gravure à l'eau-forte	161	Action de l'air	254
GAZ AMMONIAC. — Préparation	162	Action physiologique	255
Liquéfaction. — Réfrigérant Carré .	165	Bisulfure d'hydrogène	257
Oxyammoniaque	169	SULFURE DE CARBONE	258
CHAPITRE V		Applications	241
Phosphore et ses composés		Protosulfure de carbone	241
oxygénéés ou hydrogénéés.		Oxysulfure de carbone	241
Arsenic.		Sulfure d'azote	242
PHOSPHORE. — Préparation	170	Sulfures et oxysulfures de phos-	
Phosphorescence	172	phore	242
Phosphore rouge	175	Sulfures et oxysulfures d'arsenic .	243
Allumettes	177	SÉLÉNIUM. — Ses composés	244
COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE . .	178	TELLURE. — Ses composés	246
Acide hypophosphoreux	178	CHAPITRE VII	
— phosphoreux	179	Chlore. — Brome. — Iode. — Fluor.	
ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE	179	Chlore	247
Acide métaphosphorique	182	Préparation Scheele. — Bertholet .	
Acide pyrophosphorique	182	— Weldon	247 à 249
— phosphorique ordinaire	182	Action sur l'hydrogène	252
COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU PHOSPHORE .	185	Phénomènes de substitution . . .	255
Phosphure gazeux d'hydrogène . . .	184	Action sur les matières colorantes .	256
— liquide	189	COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE	257
— solide	191	Acide hypochloreux	258
ARSENIC	191	— chloreux	260
Acide arsénieux	192	— hypochlorique	260

Acide chlorique.	261
— perchlorique	262
ACIDE CHLORHYDRIQUE	263
Préparation industrielle.	263
Dissociation.	267
EAU RÉGALE	271
BROME. — Propriétés.	273
Composés oxygénés	273
Acide bromhydrique.	274
IODE. — Réactif de l'iode.	277
Composés oxygénés	278
Acide iodhydrique.	279
Chlorure, bromure, iodure d'azote.	282
Oxychlorures d'azote.	282
Chlorures de phosphore.	283
Oxychlorure. Bromures. Iodures.	285
Chlorure d'arsenic.	286
Chlorures et oxychlorures de soufre, de sélénium ou de tellure.	286
CHLORURES DE CARBONE.	288
Bichlorure	288
Sesquichlorure	288
Protochlorure.	289
Sous-chlorure.	290
Oxychlorure.	290
FLUOR.	290
ACIDE FLUORHYDRIQUE.	291
Gravure sur verre.	295

CHAPITRE VIII

Cyanogène et ses composés.

CYANOGENE. — Préparation	294
Paracyanogène.	298
Acide cyanique.	298

CHAPITRE PREMIER

Propriétés générales. — Classification. — Alliages.

MÉTAUX. — État naturel, extraction.	328
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — MALLÉABILITÉ, etc.	329 à 333
PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	334 à 338
CLASSIFICATION DE THÉNARD.	338 à 340
UTILITÉ DES ALLIAGES	341
Constitution, liquation.	342, 343
PRINCIPAUX ALLIAGES USUELS.	345

CHAPITRE II

Oxydes, sulfures, chlorures métalliques.

OXYDES MÉTALLIQUES. — Préparation.	347
Propriétés.	348 à 354
Classification des oxydes.	354
SULFURES MÉTALLIQUES. — État naturel.	355
Préparation	355
Propriétés.	356 à 358
Sulfhydrates de sulfures.	358
Classification des sulfures	359
CHLORURES MÉTALLIQUES. — Préparation.	360

Acide cyanurique. — Cyamélide.	299
ACIDE CYANHYDRIQUE.	300
Propriétés toxiques	302
Chlorures de cyanogène.	303

CHAPITRE IX

Bore, silicium et leurs composés.

BORE. — Préparation. — Propriétés.	305
ACIDE BORIQUE (suffioni).	307
Sulfure, chlorure et fluorure	311, 312
SILICIUM.	313
SILICE. — Quartz : grès; sables.	314
Oxydes de silicium.	317
Bichlorure de silicium.	317
Sesquichlorure.	318
Bromures, iodures, oxychlorures.	319
Fluorure de silicium.	320
Acide hydrofluosilicique.	320
Siliciure d'hydrogène	321

CHAPITRE X

Classification des métalloïdes.

DIVISION DE M. DUMAS.	322
ANALOGIE DE L'HYDROGÈNE AVEC LES MÉTAUX	322
1 ^{re} famille : chlore, brome, iode, fluor	323
2 ^e famille : oxygène, soufre, sélénium, tellure.	324
3 ^e famille : azote, phosphore, arsenic	325
4 ^e famille : carbone, bore, silicium.	326

MÉTAUX

Propriétés.	361 à 364
Classification des chlorures	364

CHAPITRE III

Sels. — Lois de Berthollet. — Equivalents.

DÉFINITION DE LAVOISIER.	365
Sels neutres	365, 366
Loi de Berzélius (composition des sels).	368
PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES SELS.	368
Solubilité des sels	369, 370
Sursaturation.	371
Propriétés chimiques.	372
Mélanges réfrigérants	373
Déliquescence, efflorescence.	374
Action de la chaleur, de l'électricité	375
Équivalents électro-chimiques.	377
Action des métaux	378
LOIS DE BERTHOLLET.	380
Action des acides sur les sels	380
Action des bases <i>id.</i>	382
Action des sels <i>id.</i>	383
DÉCOMPOSITIONS INCOMPLÈTES.	384

Action d'un sel soluble sur un sel insoluble	586	BORAX	457
ÉQUIVALENTS. — Wenzel-Richter	586	ARSÉNIATE ET PHOSPHATES DE SOUDE	459
Équivalents des acides, des bases	586	LITHIUM	460
— des métaux	588	ANALYSE SPECTRALE	460
— des métalloïdes	590	Spectres des métaux alcalins	461
Hypothèse de Prout	592	RUBIDIUM. — CÆSIUM	461, 462
Équivalents en volumes	592	THALLIUM	462
Poids atomiques	595	SELS AMMONIACAUX	462
CHAPITRE IV		Amalgame d'ammonium	465
Carbonates, sulfates, azotates, etc.		Sulfure d'ammonium	464
CARBONATES. — Propriétés	594 à 596	Chlorure, bromure, fluorure	465 à 467
SELFATES. — Propriétés	596 à 598	Carbonates d'ammoniaque	467
AZOTATES. — Propriétés	598 à 600	Sulfate	468
CARACTÈRES DES PRINCIPAUX GENRES DE SELS	400 à 462	Azotate, phosphate, borate	469, 470
Reconnaître le genre d'un sel	405	CHAPITRE VI	
CHAPITRE V		Baryum.— Strontium.— Calcium	
Métaux alcalins. — Analyse spectrale. — Composés ammoniacaux.		BARYUM. — Baryte	470, 472
POTASSIUM	404	Bioxyde de baryum	475
Découverte, préparation	405 à 408	Sulfure.—Chlorure.—Cyanure	474, 475
Propriétés	408	Sulfate de baryte	474
POTASSE	410 à 412	Azotate de baryte	475
Sulfures de potassium	412	STRONTIUM. — CALCIUM	475, 476
CHLORURE DE POTASSIUM	415	CHAUX	476
Raffinage des cendres de varech. Traitement des eaux mères des marais salants	414	Chaux. — Mortiers	477 à 481
Bromure, iodure, fluorure, cyanure	417	Chlorure de calcium	481
CARBONATE DE POTASSE	418	CARBONATE DE CHAUX	481 à 484
Cendres gravelées, suint	419	SELFATE DE CHAUX. — Plâtre	484 à 487
Vinasses de betteraves, procédé Vincent	420	Superphosphate, phosphates	487 à 489
Essais alcalimétriques	422	CHLORURE DE CHAUX	489
Sulfate de potasse	425	Chlorométrie	492 à 494
AZOTATE DE POTASSE	425 à 450	CHAPITRE VII	
Poudre	450 à 454	Aluminium.— Argiles.— Poteries. Verres.	
CHLORATE DE POTASSE	454 à 457	ALUMINIUM	495
Hypochlorite de potasse	457	Alumine	495 à 497
Silicate de potasse	458	Chlorure d'aluminium	498
SODIUM	459	Bromure, iodure	499
SOUDE. — Sulfure de sodium	441	ALUNS	500 à 505
SEL GEMME	442	Argiles	505
Sources salées, marais salants	443 à 448	POTERIES. — Porcelaine	504
SOUDES NATURELLES	448	Faïence	506
SOUDE ARTIFICIELLE	449	VERRES	506 à 509
SEL DE SOUDE	451	CHAPITRE VIII	
Carbonate neutré, bicarbonate	542	Magnésium.— Zinc.— Gallium.	
Procédé à l'ammoniaque	542	MAGNÉSIUM	510
Sulfate. — Hyposulfite	454 à 456	Magnésie	512
Azotate	456	Chlorure de magnésium	513
HYPOCHLORITE DE SOUDE	456	Carbonate de magnésie	514
		Sulfate de magnésie	515
		Phosphates	516
		ZINC	516
		Oxyde de zinc	520
		Sulfure. — Chlorure	522
		Sulfate	522
		Gallium	525

CHAPITRE IX

Métallurgie. — Fer. — Nickel. — Cobalt. — Manganèse. — Chrome. — Cadmium. — Indium.

MINÉRAIS. — Traitement métallurgique.	524
MÉTALLURGIE DU FER.	526
Hauts-fourneaux.	528
FONTES.	531
AFFINAGE. — FER.	532 à 556
ACIERS.	537 à 540
Oxydes de fer.	540
Sulfures de fer.	542
Chlorures de fer.	545
Carbonate de fer.	544
Sulfate de fer.	544
Ferrocyane de potassium.	545
Ferrieyane de potassium.	546
NICKEL.	548
Composés du nickel.	549
COBALT.	549
Composés du cobalt.	550
MANGANÈSE.	551
Oxydes de manganèse.	552
Essai des oxydes de manganèse.	552
Acides manganique, permanganique.	555
Sels de manganèse.	554
CHROME.	555
Oxydes de chrome.	555
Chromates de potasse.	557
Chlorures de chrome.	557
Alun de chrome.	559
Sels de protoxyde.	559
CADMIUM.	559
Composé du cadmium.	560
INDIUM.	561

CHAPITRE X

Antimoine. — Étain. — Plomb. Cuivre.

ANTIMOINE. — Ses composés.	562 à 565
BISMUTH. — Ses composés.	566 à 567

ÉTAIN.	568
Oxydes d'étain.	570
Sulfures et chlorure.	571
Protochlorure d'étain. Bichlorure.	572
PLOMB. — Métallurgie.	574
Plomb argentifère.	577
Désargentation. — Coupellation.	577
Oxydes de plomb. — Minium.	580
Bioxyde de plomb.	581
Sulfure de plomb.	582
Carbonate de plomb. — Céruse.	584
Azotate de plomb.	586
COUVRE. — Métallurgie.	588
Alliage de cuivre.	591
Oxydes de cuivre.	592
Chlorures de cuivre.	595
Carbonate, sulfate de cuivre.	594
Azotate.	596

CHAPITRE XI

Mercure. — Argent. — Or. Platine.

MERCURE. — Métallurgie.	597
Oxydes de mercure.	601
Sulfure de mercure.	602
Chlorures de mercure.	605
Sels de mercure.	607
ARGENT. — Métallurgie.	607
Essai d'argent.	610 à 615
Oxydes d'argent.	615
Chlorure d'argent.	614
Azotate d'argent. — Sulfate.	616
Argenture des glaces.	617
— des miroirs de télescope.	617
OR. — Extraction.	618
Essai des alliages d'or.	620
Oxydes. — Sels.	621
Dorure.	625
PLATINE. — Propriétés.	624
Chlorures de platine. — Sels.	628
Palladium.	629
Iridium.	650
Ruthénium, rhodium, osmium.	650
DÉTERMINATION DE LA BASE D'UN SEL.	652

CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE PREMIER

Matières organiques. — Analyse élémentaire. — Formules.

COMPOSITION.	654
Analyse immédiate.	655
ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.	655
Matière non azotée.	656
Substance azotée.	659
Formule.	641
Isomérisie.	642
Lois des substitutions.	645

Types chimiques. — Corps homologues.	644
Méthodes analytiques.	645
— synthétiques.	645
Classification des substances org.	654

CHAPITRE II

Alcool. — Éther. — Éthers composés. — Éthers simples. — Radicaux organo-métalliques.

ALCOOL.	647
Alcool absolu.	647 à 650

Eau-de-vie	650	Acide butyrique.	698
Extraction. — Rectification.	652	Acides palmitique, stéarique.	699
Éthers composés.	654	AMMONIAQUES COMPOSÉS.	700
Éthers acétique, nitrique, nitreux.	656	AMIDES.	700
Éther cyanique	657	NITRILES.	701
Éther oxalique	658	ISOMÉRIE DANS LES ALCOOLS.	701
Éther chlorhydrique	659	CHAPITRE IV	
Éther iodhydrique.	660	Alcools monoatomiques des séries $C^2H^2O^2$, $C^2H^2O^2$, $C^2H^2O^2$, $C^2H^2O^2$, $C^2H^2O^2$. — Huiles essentielles.	
Éthers mixtes. — Éther.	661	— Résines. — Baumes. — Vernis.	
Éthers sulfurés, — Mercaptan	664	Alcool acétylique ($C^2H^2O^2$)	705
Zinc-éthyle. — Radicaux organo-métalliques.	665	ACÉTYLÈNE	705
Éthylène.	666	ALCOOL ALLYLIQUE ($C^3H^6O^2$)	705
Produits d'oxydation.	666	Allylène.	706
ALDÉHYDE	666	Sulfure d'allylène (essence d'ail).	706
CHLORAL.	669	Sulfocyanure d'allylène (essence de moutarde).	707
Chlorure acétique.	669	Aldéhyde allylique (acroléine)	707
Acétal	670	Acide acrylique.	707
Acétone.	670	Crotonylène. — Valérylène.	707
ACIDE ACÉTIQUE.	671	Acides crotonique, angélique.	707
Fabrication du vinaigre.	671	Alcool mentholique.	707
Acide trichloracétique.	673	Acide oléique	707
Acétates.	673	BORNÉOL $C^{20}H^{30}O^2$ (camphre de Bornéo)	708
Ammoniaques composées.	677	Camphre ordinaire	709
Éthylamines.	677	Acides camphique, campholique, camphorique	710
Phosphines.	678	ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.	710
Arsines.	678	Isomères	711
Acétamide, acétonitrile.	679	ALCOOL BENZYLIQUE ($C^{14}H^{10}O^2$).	712
CHAPITRE III			
Homologues de l'alcool. — Esprit de bois. — Alcool amylique, etc. — Ammoniaques composées. — Amines. — Phosphines. — Arsines.			
ALCOOL MÉTHYLIQUE (esprit de bois)	681	Aldéhyde benzylique (essence d'amandes amères).	714
Éthers composés et éthers simples.	682	Benzène.	715
Chloroforme	682	Acide benzoïque.	716
Éthers mixtes.	684	Chlorure benzoïque.	717
Produits d'oxydation.	685	ALCOOL CINNAMIQUE ($C^{18}H^{14}O^2$)	717
Aldéhyde.	685	Aldéhyde. — Acide cinnamique	718
Acide formique.	685	HUILES ESSENTIELLES	719
Méthylamine	686	Résines. — Baumes	719
Formamide. — Nitrile formique.	687	Gommes-résines. — Vernis.	720
Alcools propylique, butylique, amylique	688	CAOUTCHOUC	721
Alcools caproïque, œnanthylrique, caprylique	689	GUTTA-PERCHA	725
Alcool céthylrique (blanc de baleine).	689	CHAPITRE V	
Alcools cérylique, myricique. — Cires.	690	Alcools diatomiques : glycols. — Acides-alcools. — Acides bibasiques. — Diamides, dinitriles. — Amides acides. — Imides.	
OLÉFINES ($C^{24}H^{24}$).	691	ALCOOLS POLYATOMIQUES	724
PARAFINES ($C^{2n}H^{2n+2}$)	693	GLYCOL. — Ses éthers.	724 à 727
ALDÉHYDES	696	Oxydes d'éthylène.	725
ACÉTONES.	697	ACIDE GLYCOLIQUE (acide-alcool)	728
ACIDES GRAS.	697	ACIDE OXALIQUE	729
Acide formique.	698	AMINES DES ALCOOLS DIATOMIQUES.	751
		Oxyéthylénamines — Névriane	751
		Diamines	752
		DIAMIDES. — Oxamide.	755

Dinitrile.	733
Acide oxamique.	733
Nitrile acide.	733
Homologues du glycol.	734
Acides correspondants.	734
Acide lactique.	734
Acide succinique.	735
Glycocolle.	736
Analine. — Leucine.	736
Diamides. — Dinitriles.	736
Amides acides. — Imides.	736

CHAPITRE VI

Alcool triatomique. — Glycérine. — Corps gras neutres. — Bougies stéariques. — Savons.

GLYCÉRINE.	737
Éthers de la glycérine.	738
NITROGLYCÉRINE. — Dynamite.	739
Stéarine. — Palmitine. — Oléine.	740
Lécithines.	741
CORPS GRAS NEUTRES.	741
Huiles. — Suifs.	742
BOUGIES STÉARIQUES.	745 à 746
SAVONS.	746
Acide malique.	748
Acide aspartique.	749
Asparagine.	749
Acide glutamique.	750

CHAPITRE VII

Alcools tétratomiques, — pentatomiques, — hexatomiques. — Glucoses. — Saccharoses. — Sucre ordinaire. — Amidon. — Dextrine. — Cellulose. — Glucosides. — Salicine. — Tannin.

ÉRYTHRITE.	750
Acide citrique.	751
ACIDE TARTRIQUE.	751
Acide racémique.	752
Acide droit, gauche.	752
Tartrates.	753
Émétique.	753
Pinite. — Quercite.	753
MANNITE. — Mannite hexanitrique.	755
Acide mannitique.	755
DULCITE. — Éthers. — Dulcitamine.	756
Acide mucique.	756
GLUCOSES.	757
Glucosides.	761
Tannin.	762
Tannage. — Encre.	763
Salicine.	764
Aldéhyde salicylique.	764
Saligénine. — Acide salicylique.	764
Lévulose.	763
Sucre interverti.	765

Lactose.	766
SUCRE ORDINAIRE.	766
Extraction du sucre.	768 à 774
Traitement des mélasses.	774
Sucre de palmier, d'érable.	775
Dextrine.	775
Gommes.	777
Principes pectiques.	777
FÉCULE. — AMIDON.	780 à 785
Farine. — Gluten.	785
Panification.	785
Inuline. — Glicogène.	784
CELLULOSE.	784
Parchemin végétal.	785
Coton-poudre.	786
Collodion.	787
Bois. — Altération et conservation.	788

CHAPITRE VIII

Phénols mono et polyatomiques. — Rosaniline. — Anthracène.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES PHÉNOLS.	790
Phénol ou acide phénique.	790
Acide rosolique. — Coralline.	792
Acide picrique.	792
Benzine.	795
Nitrobenzine.	795
ANILINE.	795
Éthylaniline. — Diphénylaniline.	796
CRÉSOL. — Toluène. — Tolidine.	797
Rosaniline.	797
Mauvaniline. — Violaniline.	798
Sels de triphénylrosaniline.	799
Bleu lumière. — Bleu soluble.	799
Sel de mono et de diphénylrosaniline.	799
Violets Hofmann. — Violets de Paris.	799
Vert lumière. — Noir d'aniline.	800
Naphtol.	800
Naphtaline.	800
Acide phtalique.	801
Nitronaphtaline.	801
Naphtylamine.	801
Rosanaphtylamine.	801
Phénols diatomiques.	801
Pyrocatechine.	802
Résorcine.	802
Hydroquinone.	802
Orcine. — Orcéine.	805
PYROGALLOL (acide pyrogallique).	805
Acénaphtène.	804
Fluorène.	804
ANTHRACÈNE.	804
ALIZARINE.	805
Garance.	806
INDIGO.	806
TEINTURE.	809
Teinture par immersion.	810

Teinture par double décomposi- tion.	810
Couleurs se fixant sur mordant.	814
IMPRESSION SUR ÉTOFFES.	812
Impressions sur mordant.	812
Impressions avec réserves.	812
Couleurs vapeurs.	812
Fixage à l'albumine.	815
Rongeurs. — Eulévage.	815

CHAPITRE IX

Alcalis naturels : Quinquinas. — Strychnos. — Opium. — Tabac. — Ombellifères. — Belladone.

Propriétés générales.	814
QUININE. — Cinchonine.	815
STRYCHINE. — Brucine.	816 à 817
MORPHINE. — Codéine. — Narcotine.	817
NICOTINE. — Tabac.	818
Conicine.	819
Atropine.	819
Recherche des alcaloïdes (empoisonnement).	819

CHAPITRE X

Matières albuminoïdes. — Œuf. — Lait. — Sang. — Produits de désassimilation. — Bile. — Urine.

Propriétés générales.	820
Constitution des mat. album.	821
ALBUMINE (œuf).	822
CASÉINE. — Lait. — Fromage.	825
FIBRINE.	825
Syntonine ou Parapeptone.	826
Peptone ou albuminoïde.	826
Myosine.	826
Osséine. — Gélatine.	826
Chondrine.	827
Lécithines.	744 et 827
SANG.	827
Globules du sang.	827
Hémoglobine.	828
Hématine. — Hémine.	850
PRODUITS DE DÉASSIMILATION.	850
Créatine. — Créatinine.	850
Sarcine. — Acide inosique.	851
Inocite.	851

BILE. — Cholestérine. — Choline.	851
Acide glycocholique.	852
Taurocholique.	852
Taurine.	852
URÉE. — Sulfo-urée.	855
Fermentation ammoniacale.	854
Acides urique, hippurique.	855

CHAPITRE XI

Ferments. — Fermentation alcoolique. — Boissons fermentées. — Alcools d'industrie. — Autres fermentations. — Fermentation putride. — Conservation des matières animales.

FERMENTS.	826
FERMENTATION ALCOOLIQUE.	827
Nature du ferment.	859
Rôle des matières azotées.	840
Vin. — Essai des vins.	842
Maladies des vins. — Chauffage.	844
Bière.	845
Cidre. — Poiré.	847
ALCOOLS D'INDUSTRIE.	847
Alcools de grains, — de pommes de terre.	848
Alcools de mélasses, — de betteraves.	848
Fermentation acétique.	849
Fermentation lactique, butyrique.	850
Fermentation visqueuse.	850
Fermentation gallique.	850
Fermentation ammoniacale.	850
FERMENTATION PUTRIDE.	850
Origine des ferments.	851
Conservation des matières animales.	853
Arrêt de développement.	855
Destruction des germes.	855
PROBLÈMES DE CHIMIE.	854 à 868
— sur les préparations.	854
— sur l'eudiométrie.	856
— sur la solubilité.	858
— sur les lois de Gay-Lussac.	859
— à résoudre.	865