

LIVRE II. — MÉTALLOIDES

CHAPITRE I

Hydrogène et corps monovalents.

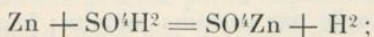
§ I. — HYDROGÈNE.

Poids atomique 1. Poids moléculaire $H^2 = 2$ (22' 32).

1. *État naturel et préparation.* — Quoique l'hydrogène dans les acides joue le rôle d'un métal, comme dans beaucoup d'autres cas il ne jouit pas de cette fonction, nous l'étudierons avec les métalloïdes.

Il se trouve à l'état libre dans les gaz qui se dégagent de certains volcans, et à l'état de combinaison dans la plupart de substances animales et végétales, l'eau et les acides.

Préparation. — Dans les laboratoires on le prépare en faisant réagir le zinc sur l'acide sulfurique étendu; dans un flacon F à deux tubulures T et T' (fig. 240), on verse sur du zinc de l'acide sulfurique étendu d'eau. Il se produit la réaction :



le sulfate de zinc reste en dissolution, l'hydrogène se dégage; on verse l'acide par un tube T et on peut recueillir le gaz par un tube T'.

Industriellement on opère par électrolyse de l'eau rendue conductrice par la potasse (cf. Physique); on recueille l'hydrogène qui se forme au pôle négatif, et l'oxygène au pôle positif; les électrodes sont placées dans des vases fermés

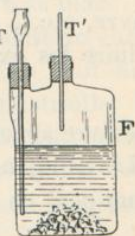


Fig. 241.

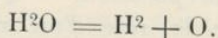
par le haut, les gaz y sont aspirés par des pompes et refoulés dans des récipients qui sont mis dans le commerce ainsi pleins de gaz comprimé.

2. *Propriétés physiques.* — Gaz incolore, inodore, sans saveur; densité à 0° sous la pression de 760 mm : 0,0693 (par rapport à l'air).

Cette propriété est utilisée pour les ballons à faible volume (ballons militaires, dirigeables).

Il passe très rapidement à travers les parois des vases poreux (diffusion). Il est à peu près insoluble dans l'eau et très difficilement liquéfiable.

3. *Propriétés chimiques.* — Il se combine à l'oxygène pour donner de la vapeur d'eau, avec un très fort dégagement de chaleur :



Les deux gaz mélangés en volumes convenables constituent un mélange détonant très violent.

Aussi l'appareil indiqué précédemment (fig. 240) doit être manipulé avec précautions; tant que l'air contenu dans le flacon n'a pas été expulsé, il peut faire avec l'hydrogène des mélanges détonants.

En faisant passer de l'hydrogène sur certains oxydes (fer, cuivre, etc.), on utilise son affinité pour l'oxygène, pour réduire les oxydes, c'est-à-dire enlever l'oxygène :



le cuivre apparaît à l'état métallique en poussière rouge.

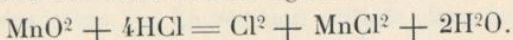
L'hydrogène est absorbé par certains métaux; le palladium peut en absorber 900 fois son volume.

§ II. — CHLORE.

Poids atomique 35,5. Poids moléculaire $\text{Cl}^2 = 70$.

1. *État naturel et préparation.* — On le rencontre à l'état de combinaison dans la nature où les chlorures sont très répandus.

Préparation. — Dans les laboratoires on fait agir l'acide chlorhydrique sur du bioxyde de manganèse en petits morceaux dans un ballon chauffé légèrement :



Le chlorure de manganèse MnCl_2 reste en dissolution dans le flacon, le chlore se dégage; on le lave dans un flacon laveur contenant de l'eau pour arrêter l'acide chlorhydrique entraîné (fig. 242).

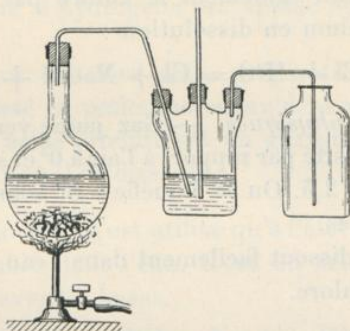


Fig. 242.

Pour le recueillir, on le fait arriver dans un flacon ouvert et, comme il est beaucoup plus lourd que l'air, il déplace celui-ci qui s'en va du flacon; le chlore reste à sa place.

Ce procédé est peu économique, car une partie du chlore reste à l'état de chlorure de manganèse; on ne peut donc l'utiliser ainsi pour faire sa préparation industrielle. On améliore ce procédé par la régénération du bioxyde (procédé Weldon), mais ces procédés sont encore coûteux. Nous citerons, comme exemple des procédés nouveaux, le procédé Deacon :

On brûle l'hydrogène de l'acide chlorhydrique par l'oxygène :

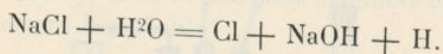


mais cette réaction n'est pas possible à froid, car l'acide chlorhydrique n'est pas combustible. On opère vers 450° en présence du chlorure de cuivre.

L'acide chlorhydrique gazeux (voir plus loin) est envoyé mélangé à l'air dans une chambre où, sur des briques concassées, on fait couler une solution de chlorure de cuivre et d'eau.

Les gaz en sortant contiennent du chlore, de l'acide chlorhydrique, de l'oxygène, de l'azote; ils passent dans une série de condenseurs et vont servir à la préparation des chlorures de chaux liquides et secs et des chlorates.

On peut obtenir également le chlore par électrolyse du chlorure de sodium en dissolution :

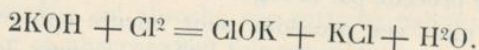


2. *Propriétés physiques.* — Gaz jaune verdâtre, d'odeur irritante. Sa densité par rapport à l'air à 0° et sous la pression de 760 mm. est 2,5. On le liquéfie à 0° sous une pression de 6 atmosphères.

Le chlore se dissout facilement dans l'eau, ce qui constitue l'eau de chlore.

3. *Propriétés chimiques.* — Il se combine avec l'hydrogène à froid; si dans un flacon on a mélangé en parties égales (volumes) l'hydrogène et le chlore, et, si on expose ce flacon à la lumière solaire directe, il y a combinaison avec détonation. La plupart des métalloïdes et métaux se combinent directement à lui, parfois ils s'enflamment et brûlent (phosphore, potassium, etc.).

Sur une solution étendue de potasse on obtient un hypochlorite et un chlorure :



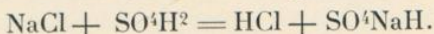
C'est l'eau de Javelle. Le produit correspondant, mais obtenu avec la soude, est l'eau de Labarraque. Ces produits servent de désinfectants.

§ III. — ACIDE CHLORHYDRIQUE.

C'est la combinaison du chlore et de l'hydrogène; c'est

un hydracide. Formule HCl . Poids moléculaire $35,5 + 1 = 36,5$.

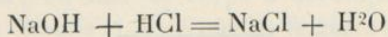
1. *Préparation.* — La réaction utilisée dans les laboratoires et qui est également la base de la préparation industrielle est l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin.



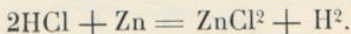
Ce sel SO^4NaH où un atome seulement de sodium a remplacé un atome d'hydrogène est appelé sulfate acide de sodium.

On met, pour effectuer cette préparation, du chlorure fondu et concassé en petits morceaux dans un ballon où on verse l'acide ; l'acide produit est un gaz qu'on envoie dans un flacon d'eau où il se dissout.

2. *Propriétés.* — Il n'est utilisé qu'à l'état de dissolution ; il est très soluble dans l'eau. C'est un acide, par suite il forme des sels avec les bases.



Par action sur les métaux il forme des chlorures avec dégagement d'hydrogène :



Nous verrons au chapitre traitant des sels les propriétés des chlorures.

§ IV. — AUTRES MÉTALLOÏDES MONOVALENTS.

FLUOR. BROME. IODE.

Ces métalloïdes donnent des acides : fluorhydrique, bromhydrique, iodhydrique analogues à l'acide chlorhydrique, et des sels : fluorures, bromures, iodures analogues aux chlorures.

Le fluor est un gaz de propriétés analogues à celles du chlore, mais bien plus énergiques ; le brome liquide et l'iode solide ont des propriétés analogues, mais moins énergiques.

Le brome et l'iode se retirent des bromures et iodures (sels de Stassfurt contenant une grande quantité de ces sels — résidus des cendres de varechs).

L'iode sert en médecine à l'état de dissolution dans l'alcool (teinture d'iode).

CHAPITRE II

Métalloïdes divalents.

§ I. — OXYGÈNE.

Poids atomique O = 16. Poids moléculaire O² = 32.

1. *État naturel et préparation.* — On rencontre l'oxygène à l'état libre à la surface du globe dans l'atmosphère qui en contient 1/5 (en volumes); l'eau en contient 8/9 de son poids à l'état de combinaison. En outre tous les oxydes et la plupart des substances minérales et organiques en contiennent une forte proportion.

On peut le préparer en chauffant fortement des composés très oxygénés; on met le corps à décomposer dans une cornue qu'on chauffe et on recueille le gaz sous une éprouvette renversée sur une cuve d'eau.

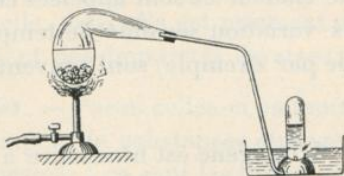
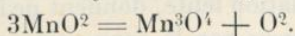
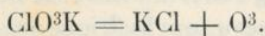


Fig. 243.

Par exemple, le bioxyde de manganèse donne :



Le chlorate de potassium :

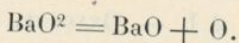


Les corps Mn^3O^4 , KCl restent solides dans la cornue, l'oxygène s'en va.

Pour la préparation industrielle on utilise l'eau ou l'air

qui en renferment, avons-nous dit, une forte proportion ; l'eau électrolysée fournit de l'oxygène comme nous l'avons indiqué à propos de l'hydrogène.

Pour le retirer de l'air, on chauffe à l'air libre la baryte ou oxyde de baryum BaO qui absorbe de l'oxygène pour former du bioxyde BaO^2 . Ce bioxyde fortement chauffé à l'abri de l'air restitue l'oxygène.



L'oxygène ainsi préparé n'est pas absolument pur, il contient de l'azote qui ne gêne pas pour la plupart des usages auxquels sert l'oxygène.

2. *Propriétés.* — Gaz incolore, et naturellement sans odeur ni saveur puisque par l'air nous en avons constamment dans la bouche et le nez. Densité (0° , 760^{mm}) : 1,105. Il est difficilement liquéfiable.

Il se combine directement à la plupart des corps, métalloïdes et métaux, sauf le fluor, le chlore, le brome, l'iode, l'azote, l'or et le platine.

Ces oxydations se produisent parfois avec dégagement de lumière et de chaleur et sont appelées combustions ; les oxydations sans variation sensible de température (formation de la rouille par exemple) sont souvent appelées combustions lentes.

3. *Usages.* — L'oxygène est nécessaire à la respiration ; par l'intermédiaire des poumons il forme un composé avec l'hémoglobine du sang ; celui-ci ainsi chargé d'oxygène est porté par les artères dans l'organisme où les tissus à son contact, par oxydation lente, donnent de l'anhydride carbonique ; celui-ci repris par le sang veineux est reporté aux poumons et échangé encore contre de l'oxygène.

Dans le chalumeau oxyhydrique on utilise la chaleur considérable développée par la combustion de l'hydrogène ; deux tubes concentriques TT' reçoivent les gaz par les ajutages O, H ; l'oxygène en O va au tube central, l'hydrogène

en H va dans l'espace annulaire. En réglant convenablement la proportion des gaz au moyen de robinets ad hoc, on obtient un jet très chaud.

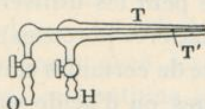


Fig. 244.

Ce jet projeté sur un morceau de craie ou de magnésie le porte au blanc et répand une vive clarté : c'est la lumière oxyhydrique.

§ II. — COMBINAISONS DE L'OXYGÈNE ET D'HYDROGÈNE.

EAU. — H^2O . Poids moléculaire, 18.

Nous avons vu en Physique la plupart des propriétés de l'eau au point de vue de la congélation, l'ébullition, etc.

Nous avons vu son rôle dans l'électrolyse, et nous savons qu'avec les anhydrides elle forme les acides oxygénés.

On trouve dans la nature une quantité considérable d'eau ; c'est l'eau naturelle, mais elle est rarement pure et suivant son origine contient des impuretés diverses.

Eaux naturelles. — Parmi celles-ci on rencontre des eaux renfermant assez peu de substances étrangères et n'ayant pas de saveur marquée : ce sont les eaux douces et les eaux dures.

Les autres contiennent des sels divers en forte proportion. Ce sont les eaux minérales et les eaux salées (mer, certains lacs).

1. *Eau douce.* — C'est l'eau qui sert à l'alimentation des hommes et des animaux. Elle peut avoir des origines diverses : eau de pluie, eau de source, eau de rivière, eau de puits.

En tous cas, pour être bonne à boire, l'eau douce doit

être : limpide, sans odeur, aérée, agréable au goût et imputrescible ; elle doit cuire les légumes et dissoudre le savon.

Les eaux non limpides renferment des matières diverses en suspension ; on ne peut les utiliser qu'après filtrage (sur du charbon ou des matières poreuses).

L'odeur désagréable de certaines eaux vient de la présence de matières organiques ou d'acide sulfhydrique ; ces eaux sont généralement putrescibles.

L'eau doit contenir 30 à 50 centim. cubes de gaz par litre ; sinon elle est indigeste ; l'eau distillée par exemple ne peut servir à la boisson qu'à la condition d'être aérée.

La saveur de l'eau vient de sels en dissolution ; l'eau distillée, qui n'en contient pas, a un goût fade et désagréable. Il doit y avoir 0 gr. 20 à 0 gr. 50 de sels dans un litre d'eau ; c'est généralement du carbonate de chaux.

Les eaux putrescibles renferment des matières organiques ; on s'en aperçoit par l'adjonction de quelques gouttes de permanganate de potassium acidulé avec l'acide sulfurique : il est décoloré par les substances organiques.

Nous verrons aux Eaux dures à quelle condition l'eau dissout le savon et cuit les légumes.

2. *Eaux dures.* — Ce sont celles qui renferment plus de 0 gr. 50 par litre de matières minérales ; quand ces matières sont principalement du carbonate de chaux, on les nomme eaux calcaires ; si c'est du sulfate de chaux (environs de Paris), on les nomme séléniteuses.

Elles durcissent les légumes et forment avec le savon des composés insolubles ; par suite elles ne le dissolvent pas.

Elles produisent également des incrustations dans les chaudières et sont par suite gênantes pour leur alimentation.

On peut améliorer ces eaux en les faisant bouillir ; elles laissent alors précipiter des sels (carbonate de chaux). Chauffées à 140° en vase clos elles laissent précipiter le sulfate de chaux.

Pour connaître rapidement la teneur en sels de ces eaux on fait une épreuve hydrotimétrique : on verse peu à peu une solution alcoolique de savon (100 gr. de savon de Marseille sec dans 1600 gr. d'alcool à 90° et 1000 gr. d'eau distillée) dans l'eau à analyser. Au début on a beau agiter, le savon forme des composés avec les sels calcaires et le liquide ne mousse pas ; on continue à verser et il y a un moment où l'on peut obtenir une mousse persistante ; suivant la quantité de liqueur ajoutée on a le degré hydrotimétrique.

On évalue en degrés hydrotimétriques, le degré correspondant à 0 gr. 01 de carbonate de calcium par litre ; on fait ces essais sur 40 centim. cubes d'eau naturelle auxquels on doit ajouter $\frac{24 \text{ cm.}}{22} = 0 \text{ cmc. 11}$ de la solution de savon par degré hydrotimétrique pour obtenir une mousse persistante.

3. *Eaux minérales.* — Ces eaux, qui proviennent du sous-sol où elles ont dissous des sels, renferment des substances minérales diverses ; elles se classent suivant la nature de ces substances en :

Eaux gazeuses. Riches en anhydride carbonique, carbonates de calcium et magnésium (Saint-Galmier).

Eaux calcaires. Carbonate acide de calcium (Vichy, Vals).

Eaux sulfureuses (sulfure de sodium ou de calcium. Odeur désagréable) (Barèges, Enghien).

Eaux ferrugineuses. Carbonate ou sulfate de fer (Spa).

Eaux salines. Bromures. Iodures. Chlorure de sodium (Plombières, Carlsbad). Sulfate de magnésium (Sedlitz).

4. *Eau de mer.* — L'eau de mer contient une forte proportion de sels : 36 gr. par litre environ, ce qui lui donne une densité de 1,026. Ces sels sont les suivants :

Chlorure de sodium.

— de magnésium.

Sulfate de chaux.

Sulfate de magnésium.

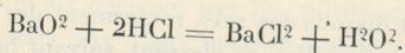
Le sulfate de chaux précipite quand on chauffe l'eau à 140°; donc, dans toutes les chaudières, il y aura précipitation de ce sel quand la température dépassera ce chiffre.

On retire le sel par évaporation de l'eau de mer en couche mince (marais salants). Le sel mis en tas s'égoutte et le chlorure de magnésium absorbant l'humidité de l'air se dissout et s'en va.

On prépare l'eau de boisson et d'alimentation des chaudières à bord des navires avec des appareils de distillation appelés bouilleurs; l'eau distillée produite doit être aérée pour devenir propre aux usages domestiques.

5. *Eau oxygénée* (H^2O^2). — C'est un composé de l'oxygène et de l'hydrogène très employé actuellement en médecine.

On verse dans l'acide chlorhydrique étendu du bioxyde de baryum :



L'eau oxygénée du commerce ne répond pas à la formule H^2O^2 ; c'est une dissolution du corps H^2O^2 dans l'eau; elle est susceptible de laisser dégager de l'oxygène sous l'influence de la chaleur.

Elle sert beaucoup comme décolorant (teinture des cheveux, blanchiment de la laine, la soie, etc.) et comme désinfectant (pansements); c'est un antiseptique très puissant.

§ III. — SOUFRE (S = 32).

1. *Etat naturel*. — Ce métalloïde se trouve fréquemment à l'état libre au voisinage des volcans (Solfatares). On le rencontre à l'état de combinaison dans de nombreux minéraux (Sulfures).

La plus grande partie du soufre consommé vient des solfatares; le soufre est ramassé mélangé à des matières

terreuses ; on le place dans des vases A chauffés ; le soufre fond, se volatilise et distille dans des vases B d'où il est recueilli ensuite.

Le soufre ayant subi ainsi une première distillation sur place est expédié et généralement soumis à une autre distillation constituant le raffinage. Quand on conduit lentement cette opération, le soufre se dépose en poudre ténue qui constitue la fleur de soufre.



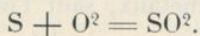
Fig. 245.

Quand on distille plus rapidement, le soufre est recueilli à l'état liquide et coulé dans des moules en bois ; il forme par refroidissement le soufre en canons.

2. *Propriétés.* — Le soufre est solide, jaune citron, sans odeur ni saveur. Densité = 2 environ.

Il fond à 114° ; si on chauffe davantage il s'épaissit et bout vers 450° .

Il brûle dans l'oxygène avec formation d'anhydride sulfureux :



Si on chauffe du soufre avec des métaux en limaille (cuivre, fer), on obtient une réaction assez vive avec formation de sulfure et un dégagement de chaleur.

On emploie le soufre à l'état de fleur de soufre pour traiter les vignes malades ; on l'incorpore en petites quantités pour donner au caoutchouc de la souplesse.

§ IV. — COMBINAISON DU SOUFRE ET DE L'HYDROGÈNE.

ACIDE SULFHYDRIQUE.

Poids moléc. : $\text{H}^2\text{S} = 34$.

1. *Préparation.* — Ce composé est un hydracide ; on le rencontre dans certaines eaux sulfureuses (Barèges), et dans

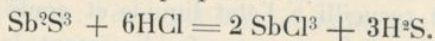
les produits de décomposition de matières organiques contenant du soufre (œufs).

On peut le préparer par action de l'acide sulfurique sur le sulfure de fer :



Le gaz H^2S s'échappe, le sulfate de fer SO^4Fe reste en dissolution ; le sulfure de fer peut être préparé comme on l'a dit précédemment (§ III) en chauffant du soufre et de la limaille de fer.

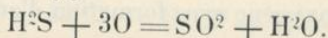
Un minéral d'antimoine, la « Stibine » Sb^2S^3 , permet d'effectuer également sa préparation :



2. *Propriétés.* — Gaz incolore, d'odeur caractéristique (œufs pourris). Densité 1,19.

On le liquéfie facilement, à la température ordinaire, sous la pression de 16 atmosphères. Il se dissout dans l'eau ; à 15° l'eau en absorbe trois fois son volume.

Il brûle dans l'oxygène :



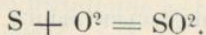
Il attaque tous les métaux, sauf l'or et le platine, avec formation de sulfures.

C'est un poison violent, même quand il n'en existe que de petites quantités dans l'air.

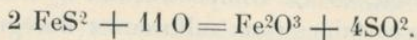
§ V. — COMBINAISONS DU SOUFRE ET DE L'OXYGÈNE.

1. *Anhydride sulfureux.* — SO^2 , poids moléculaire : 64.

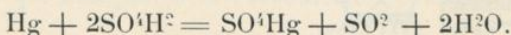
On peut le préparer en faisant brûler du soufre comme nous l'avons indiqué :



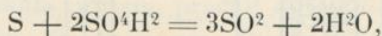
On peut aussi griller des sulfures métalliques dans un courant d'air. Le bisulfure de fer ou pyrite est souvent employé dans ce but :



Enfin, on peut réduire des composés oxygénés du soufre, par exemple, l'acide sulfurique par le mercure ou par le soufre lui-même :



On perd ainsi une molécule d'acide ; au contraire, dans :



tout le soufre passe à l'état d'anhydride.

C'est un gaz incolore d'odeur suffocante ; sa densité est 2,26 ; on le liquéfie et on peut le conserver facilement, car sa tension de vapeur à 20° n'est que 4 atmosphères.

Il est très soluble dans l'eau ; celle-ci dissout 50 fois son volume d'anhydride sulfureux.

2. *Acide sulfureux*. — On n'a pas isolé de corps ayant exactement la formule : SO^3H^2 ($\text{SO}^3 + \text{H}^2\text{O}$).

Mais la dissolution de l'anhydride dans l'eau permet, par action sur les bases, d'obtenir les sulfites. On distingue deux sortes de sulfites :

Le sulfite neutre où tout l'hydrogène de l'acide est remplacé par un métal : SO^3Na^2 sulfite neutre de sodium.

Le sulfite acide, où un atome seulement d'hydrogène est remplacé : SO^3NaH sulfite acide de sodium.

Ce dernier joue le rôle d'acide et peut, avec une base, former un sel.

3. *Anhydride sulfurique*. — SO^3 .

Nous n'en parlerons que pour mémoire, car ce n'est guère un produit commercial ; il se présente sous forme d'aiguilles soyeuses blanches ; il est très avide d'eau ; si on le projette dans l'eau, il fait un bruit analogue à celui que donnerait un fer rouge.

4. *Acide sulfurique*. — $\text{SO}^4\text{H}^2 = 98$.

Cet acide qui a une importance commerciale considérable est fabriqué en grandes quantités dans des appareils dont le schéma est indiqué ci-dessous ; le procédé de fabrication

Physique et chimie. — GILLE.

20

consiste à oxyder l'anhydride sulfureux par des produits nitreux qui, ainsi réduits, sont à nouveau réoxydés.

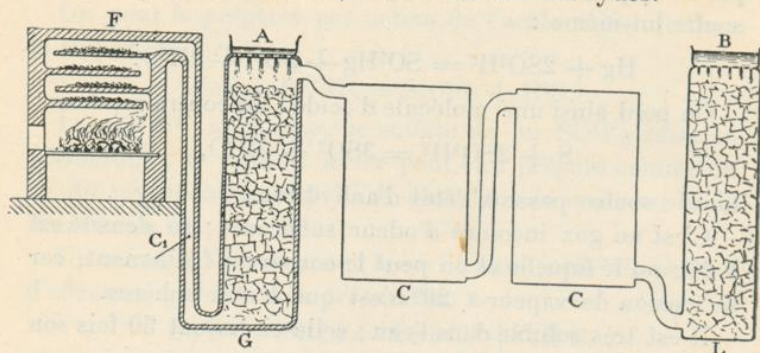


Fig. 246.

Dans un four F on grille des pyrites ; il se forme de l'anhydride sulfureux qui est envoyé par un conduit C_1 dans une haute tour G dite tour de Glover ; elle est formée d'une enveloppe de plomb (que l'acide sulfurique n'attaque guère) et garnie intérieurement de briques siliceuses inattaquables aux acides ; elle est remplie de morceaux de silex et de coke. A la partie supérieure en A est un réservoir où coule l'acide sulfurique chargé de produits nitreux venant de la tour de Gay-Lussac L et l'acide sulfurique des chambres qui doit être concentré dans le Glover.

A la suite du Glover sont les chambres de plomb, grandes capacités (4.000 mc. environ) au nombre de trois ou quatre ; les tuyaux de plomb amènent les gaz par la partie haute et les évacuent par la partie basse.

On envoie également de la vapeur d'eau dans ces chambres.

A la suite, la tour de Gay-Lussac se compose d'une enveloppe de plomb remplie de coke ; un réservoir B à sa partie supérieure reçoit de l'acide venant du Glover.

Les réactions se produisent comme suit :

En G, arrivent des gaz à 300° comprenant de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène ; l'acide sulfurique contenant des

produits nitreux passe sur ces gaz, se concentre et se débarasse des produits nitreux. On recueille à la base du Glover de l'acide qui marque 60° à l'aréomètre Beaumé (Cf. Physique).

Le mélange qui sort du Glover : anhydride sulfureux, oxygène, produits nitreux, produit l'oxydation de l'anhydride et donne des mélanges d'acide sulfurique et de produits nitreux. On l'envoie dans le Gay-Lussac pour le refroidir et on ajoute un peu d'acide sulfurique pour bien dissoudre les produits nitreux et ne pas les perdre. De là, l'acide va au Glover comme on l'a vu.

Les produits nitreux circulent donc sans se perdre et servent à produire les différentes réactions.

Propriétés de l'acide sulfurique. — L'acide obtenu, marquant 60° Beaumé, est concentré par chauffage dans des cuves en plomb et dans des appareils en platine jusqu'à marquer 66° Beaumé, ce qui correspond à l'acide ordinaire du commerce.

C'est un liquide huileux dégageant une forte quantité de chaleur quand on le verse dans l'eau ; il se combine énergiquement aux bases pour former des sulfates ; il attaque les métaux ; très avide d'eau, il détruit les matières organiques.

CHAPITRE III

Métalloïdes trivalents.

§ I. — AZOTE.

Poids atomique, Az = 14. Poids moléculaire, Az² = 28.

1. *Préparation.* — Ce gaz forme environ $\frac{4}{5}$ de notre atmosphère ; aussi est-ce de l'air qu'on peut le retirer.

Il faut pour cela le séparer de l'oxygène ; on met, par exemple, dans une éprouvette renversée sur un vase d'eau et contenant de l'air, un bâton de phosphore.

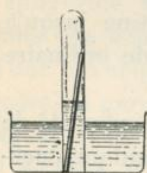


Fig. 247.

Il se produit une absorption de l'oxygène et l'azote reste seul sous l'éprouvette.

On peut également faire passer de l'air dans un tube contenant de la tournure de cuivre chauffée au rouge ; on obtient de l'oxyde de cuivre et le gaz qui sort est de l'azote qu'on peut recueillir sur une cuve à eau.

2. *Propriétés.* — Gaz incolore, inodore et sans saveur pour la même raison que l'oxygène ; il est un peu plus léger que l'air : densité 0,97.

Il est très difficile à liquéfier et très peu soluble dans l'eau.

L'azote se combine à un très petit nombre de corps ; quelques métaux l'absorbent au rouge pour former des azotures.

Sous l'action des étincelles électriques, il se combine à l'oxygène pour former des produits nitreux ; ainsi des étin-

celles passant dans un espace clos où est renfermé de l'air produisent des vapeurs rougeâtres dues à la présence de composés nitreux.

§ II. — AIR.

C'est le mélange gazeux qui entoure notre globe ; le poids du litre d'air a été déterminé par Regnault (cf. Physique). Grosso modo, on peut compter 1 gr. 293 à Paris, dans les conditions ordinaires.

L'air est un mélange composé principalement d'oxygène et d'azote, contenant de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique en petite quantité.

En poids, l'air est formé par environ 23 parties d'oxygène et 77 d'azote ; en volumes 20,8 d'oxygène et 79,2 d'azote (l'oxygène et l'azote ayant des densités différentes).

On a vu en Physique (Hygrométrie) la détermination de la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air.

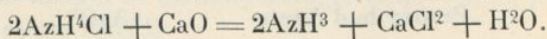
La quantité d'anhydride carbonique est à peu près constante et égale à $\frac{3}{10000}$ en volumes ; elle diminue après la pluie et est plus faible au voisinage des nappes d'eau que dans les villes.

Dans le courant du XIX^e siècle, on a découvert dans l'air un certain nombre d'autres gaz qui s'y trouvent en très faible quantité : l'Argon, le Métargon, le Néon, le Crypton ont été découverts successivement.

§ III. — COMBINAISON DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE AMMONIAQUE.

Poids moléc. $\text{AzH}^3 = 17$.

1. *Préparation.* — Ce corps gazeux est d'un emploi très commun ; on peut le préparer par l'action d'une base, généralement la chaux, sur un sel d'ammoniaque :



On doit recueillir le gaz sur la cuve à mercure, car il est très soluble dans l'eau.

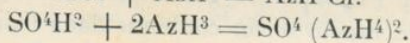
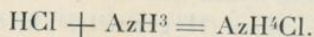
Industriellement, on le retire par une réaction analogue des eaux contenant des substances ammoniacales (Eaux vannes ou urines putréfiées. Eaux d'épuration du gaz d'éclairage).

2. *Propriétés.* — Le gaz ammoniac est incolore et possède une odeur très piquante.

Sa densité (0° — 760 mm.) est 0, 6 environ. Il est facile à liquéfier ; à 0° , sous 4 ou 5 atmosphères de pression, on l'obtient liquide.

Il est très soluble : à 0° l'eau en dissout 1.050 fois son volume.

L'ammoniaque s'unit aux acides pour donner des sels bien définis :



Le groupement AzH^4 remplit la fonction d'un atome d'hydrogène ou d'un métal monovalent.

Ce groupement AzH^4 est appelé ammonium et on appelle AzH^4Cl : chlorure d'ammonium (vulgo Sel ammoniac) ; $(\text{AzH}^4)^2\text{S}$: Sulfure d'ammonium, etc.

Le gaz ammoniac est utilisé fréquemment, soit en solution dans l'eau (Ammoniaque du commerce), soit par ses combinaisons avec les acides ou sels d'ammonium.

§ IV. — COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE.

Il existe une série complète de combinaisons d'azote et d'oxygène :

Protoxyde d'Azote	Az^2O
Bioxyde »	AzO
Anhydride azoteux	Az^2O^3
Peroxyde d'Azote	AzO^2

Anhydride azotique	Az^2O^5
Anhydride perazotique	AzO^3 .

et 3 acides oxygénés :

Acide hypoazoteux	AzOH
Acide azoteux	AzO^2H
Acide azotique	AzO^3H

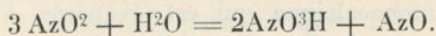
Ce dernier est dit parfois acide nitrique.

Nous n'étudierons pas en détail tous ces composés ; l'acide azotique seul a une importance assez grande ; le peroxyde d'azote forme les vapeurs dites nitreuses ou rutilantes qui apparaissent dans de nombreuses réactions. Les acides forment des azotites et des azotates bien définis.

1. *Peroxyde d'azote.* — AzO^2 . Poids moléculaire : 46.

C'est un liquide rouge donnant à 22° des vapeurs rouge brun foncé. Il s'en produit des vapeurs au voisinage de fortes étincelles électriques passant dans l'air, par suite de la combinaison de l'azote et de l'oxygène.

Avec l'eau, il donne de l'acide azotique et laisse dégager du bioxyde d'azote :



2. *Acide azotique.* — AzO^3H . Poids moléculaire : 63.

Préparation. — On trouve dans la nature des sels de cet acide. Azotates de potassium et de sodium ; ces sels traités par l'acide sulfurique donnent l'acide azotique :



On chauffe et l'acide, produit par la réaction dans des cornues, distille ; on le recueille et il est alors un peu coloré en rouge, car la chaleur en a décomposé une petite partie, en formant du peroxyde AzO^2 .

On le blanchit en le chauffant à 80° et en y faisant passer un courant d'air.

Propriétés. — Dans le commerce, on trouve de l'acide, dit acide fumant ou monohydraté, correspondant à peu près à la formule AzO^3H .

On trouve également de l'acide ordinaire renfermant une molécule d'acide pour 4 ou 5 molécules d'eau ; il marque 40° environ à l'aréomètre Beaumé.

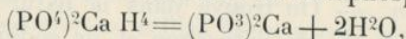
Cet acide est un oxydant énergique en raison de l'instabilité des combinaisons Azote-Oxygène ; il a donc les caractères d'un acide et d'un corps oxydant ; il n'y a que le chlore, le brome, l'oxygène et l'azote sur lesquels il soit sans action.

§ V. — PHOSPHORE.

Poids atomique P = 31. Corps tétratomique. Poids moléculaire $P^4 = 124$.

1. *Préparation.* — Les os des animaux sont composés de gélatine et de sels minéraux, phosphate et carbonate de chaux ; si on les calcine, il reste seulement les sels minéraux.

Le phosphate qui y est contenu est le phosphate tricalcique $(PO^4)^3Ca^3$; il est insoluble. On le transforme en phosphate soluble, phosphate monocalcique $(PO^4)^3CaH^4$ par action de l'acide sulfurique ; on obtient une solution de ce phosphate monocalcique qui est évaporée à siccité et chauffée avec du charbon. Il y a d'abord transformation du phosphate acide en un autre sel : le métaphosphate.



puis réduction :

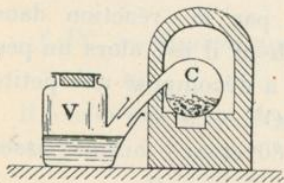
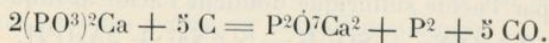


Fig. 248.

L'oxyde de carbone CO se dégage, le pyrophosphate $P^2O^7Ca^2$ reste et le phosphore distille.

La réaction est produite dans des cornues de grès C fortement chauffées ; le phosphore distille et vient se condenser dans des vases V contenant de l'eau.

2. *Propriétés.* — On obtient ainsi le « phosphore blanc », corps incolore ou légèrement jaune, de densité 1,83, fondant

à 44°. Insoluble dans l'eau, il a une odeur rappelant celle de l'ail; il a la propriété de luire dans l'obscurité.

L'action prolongée de la lumière ou de la chaleur le transforme en phosphore rouge, qui a pour densité 1,96, n'est pas phosphorescent et ne s'enflamme qu'à 260°, alors que le phosphore blanc s'enflamme à l'air à 60°.

Ce phosphore rouge sert à préparer les allumettes.

Le phosphore blanc est un poison violent; il est très dangereux à manipuler; le phosphore rouge est complètement inoffensif.

Le phosphore (surtout le blanc), s'oxyde à l'air en donnant un mélange de différents composés oxygénés.

§ VI. — COMPOSÉS DU PHOSPHORE.

1. *Composés hydrogénés.* — Nous citerons pour mémoire seulement le phosphure d'hydrogène gazeux PH_3 à cause de son analogie avec l'ammoniaque.

2. *Composés oxygénés.* — On ne connaît d'une manière certaine que deux anhydrides :

Anhydride phosphorique	P^2O^5
— phosphoreux	P^4O^6

et 6 acides.

Acide orthophosphorique	PO^4H^3
— pyrophosphorique	$\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$
— métaphosphorique	PO^3H
— hypophosphorique	$\text{P}^2\text{O}^6\text{H}^4$
— phosphoreux	PO^3H^3
— hypophosphoreux	PO^2H^3

L'anhydride phosphorique est un corps blanc, extrêmement avide d'eau, qu'on peut obtenir par combustion du phosphore dans l'air.

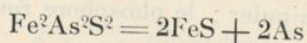
Par combinaison avec l'eau, il donne, suivant la quantité d'eau contenue dans la molécule d'acide, 3 acides : ortho-, pyro-, métaphosphorique.

Ces acides donnent des sels, les phosphates.

§ VII. — ARSENIC (As).

Poids atomique 75. Corps tétratomique. Poids moléculaire $\text{As}_4 = 300$.

1. *Préparation.* — On le prépare en partant d'un minéral : l'arséniosulfure de fer ou mispickel ; on chauffe au rouge dans des cornues en terre ; l'arsenic vient se condenser.



2. *Propriétés.* — Corps solide gris acier ; sa densité est 5,70. Chauffé sous la pression atmosphérique, il émet des vapeurs sans fondre (comme l'iode) ; on dit qu'il se sublime.

Il s'oxyde rapidement à l'air, dans lequel il peut d'ailleurs brûler en donnant l'anhydride arsénieux.

3. *Combinaisons avec l'hydrogène.* — Il forme un corps AsH_3 analogue aux corps PH_3 et AzH_3 ; c'est l'arséniure d'hydrogène.

4. *Combinaisons avec l'oxygène.* — Il forme deux anhydrides : l'anhydride arsénieux As_2O_3
— arsénique As_2O_5

On connaît en outre un acide : l'acide arsénique AsO_4H_3 .

a) L'anhydride arsénieux peut être produit par combustion de l'arsenic dans l'air ou l'oxygène, ou par grillage des minerais arsénifères ; il s'en va sous forme de produit pulvérulent qu'on recueille.

C'est un solide blanc, très vénéneux ; on n'a pu isoler l'acide arsénieux. Mais on connaît des arsénites : l'arsénite vert de cuivre ou vert de Scheele et le vert de Schweinfurt sont employés en teinture.

Le vert de Schweinfurt est souvent employé pour peindre les carènes métalliques à cause de sa toxicité qui empêche l'adhérence des mollusques.

b) L'anhydride arsénieux traité par l'acide azotique est oxydé et donne l'anhydride arsénique.

§ VIII. — ANTIMOINE (Sb).

Ce corps qui est classé dans les métalloïdes possède l'éclat métallique et ressemble à un métal. Il existe à l'état naturel sous forme d'oxyde Sb^4O^6 (sénarmontite ou valentinite) et surtout à l'état de sulfure Sb^3S^3 ou stibine.

On retire l'antimoine de la stibine en grillant celle-ci, ce qui la transforme en oxyde qu'on réduit ensuite par le charbon.

Il est très cassant et peut être pulvérisé facilement; sa densité est 6,67. Il fond à 425° et se volatilise au rouge blanc.

Il se combine facilement au fluor, au chlore, au brome, à l'iode et, au rouge, à l'oxygène en donnant l'anhydride antimonieux.

L'acide azotique le transforme en acide métaantimonique SbO^3H .

Il donne des anhydrides et acides analogues, comme formule, à ceux du phosphore.

CHAPITRE IV

Carbone.

Poids atomique $C = 12$.

§ I. — ÉTAT NATUREL.

Il existe dans la nature une grande quantité de carbone libre ; nous allons passer en revue les différentes formes sous lesquelles on le trouve, pur ou mélangé à des impuretés.

1. *Diamant*. — On trouve le carbone sous la forme de diamant qui n'est que du carbone cristallisé, recouvert d'une croûte opaque ; on rencontre des échantillons incolores qui sont employés en joaillerie et d'autres colorés en rouge ou en jaune qui peuvent atteindre la grosseur du poing et servent à forer les trous de sonde ; le diamant noir est dit carbonado.

Le diamant est du carbone à peu près pur. Sa densité est 3,5 environ.

2. *Graphite*. — Dans les terrains granitiques, particulièrement en Sibérie (voisinage d'Irkoustk), on en trouve des masses noires fibreuses et douces au toucher ; il contient 90 à 97 % de carbone pur. Il sert à fabriquer les crayons ; on le mélange à des matières grasses pour faire des pâtes destinées à améliorer le frottement dans les machines. Sa densité est 2,10 à 2,20.

3. *Houilles*. — Ce sont des produits de décomposition du bois dans le sol ; elles forment des gisements considérables. La houille contient du carbone en quantité variable, des produits minéraux qui constituent les cendres quand

on brûle la houille, et des produits gazeux qui donnent les flammes longues et brillantes de certains charbons.

L'anhracite contient de 85 à 95 % de carbone et peu de matières volatiles ; il a 1,30 à 1,75 comme densité. Les houilles (78 à 90 % de carbone) contiennent des matières volatiles, et, suivant leur proportion, donnent des flammes plus ou moins longues ; leur densité est 1,25 à 1,35.

Par distillation de la houille on obtient des produits divers (gaz d'éclairage, goudrons, produits ammoniacaux), il reste le coke qui sert en métallurgie et au chauffage (90 % de carbone).

4. *Lignite*. — C'est un charbon fossile plus récent que la houille ; il contient 55 à 75 % de carbone. Le jais est une variété de lignite.

5. La tourbe est analogue, mais renferme de la matière végétale très peu minéralisée.

6. *Charbons artificiels*. — Nous avons cité le coke ; dans les cornues où se fait la distillation de la houille, il se forme sur les parois un charbon dur, sonore, bon conducteur de l'électricité ; on l'appelle charbon de cornue.

Le charbon de bois (38 % de carbone) est le produit de calcination en vase clos de la cellulose (cf. Chimie organique) ; il est surtout obtenu par la carbonisation en meules effectuée dans les forêts mêmes : une meule de bois est couverte de terre et on l'enflamme ; il se produit une carbonisation incomplète, les matières volatiles dégagées brûlent et on retire, après extinction, le charbon de bois. Mais ces matières volatiles ont actuellement une assez grande valeur ; on préfère souvent maintenant carboniser le charbon en vase clos et recueillir les produits de distillation.

Les charbons agglomérés sont formés par des poussières de charbons divers agglomérées avec du brai (résidu de la distillation du goudron de houille) ; on peut ainsi fabriquer

des briquettes et utiliser des poussières et débris qui seraient perdus autrement.

Le noir animal est le produit de calcination des os en vase clos ; il ne contient guère que 10 % de carbone ; le reste est formé de carbonate et phosphate de calcium ; il est utilisé comme décolorant ; les matières colorantes filtrées sur le noir animal sont absorbées.

Le noir de fumée est la suie déposée par la fumée épaisse qui s'échappe de la combustion incomplète de matières organiques riches en carbone, huiles ou résines.

Propriétés. — Le carbone se combine à l'oxygène sous l'influence de la chaleur ; la chaleur de combustion suffit à entretenir la réaction.

Si on fait passer de la vapeur de soufre sur du charbon chauffé au rouge, on obtient le sulfure de carbone CS_2 .

Sous l'influence de l'arc électrique, éclatant entre deux pointes de charbon dans un milieu constitué par l'hydrogène, il se forme l'acétylène C_2H_2 .

§ II. — COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU CARBONE.

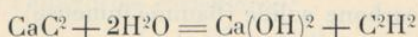
Le carbone forme avec l'hydrogène un nombre considérable de composés, dits hydrocarbures, gazeux, liquides ou solides ; l'étude de ces composés constitue à proprement parler la chimie organique. Nous en signalerons seulement quelques-uns.

1. Le formène CH_4 appelé aussi gaz des marais ; il se trouve dans les décompositions de matières végétales, feuilles, houilles où il constitue le grisou par son mélange avec l'oxygène de l'air.

2. L'éthylène C_2H_4 ou bicarbure d'hydrogène ; on peut l'obtenir en déshydratant dans certaines conditions l'alcool éthylique : $C_2H_6O = C_2H_4 + H_2O$.

3. L'acétylène C_2H_2 très employé maintenant pour l'éclairage. On le prépare industriellement au moyen du carbure

de calcium ; ce carbure est fabriqué au four électrique en chauffant de la chaux et du charbon. Par action de l'eau il se dégage de l'acétylène.



4. Benzine C_6H_6 qui est un « polymère » de l'acétylène, c'est-à-dire un corps obtenu par condensation moléculaire de l'acétylène.

5. *Gaz d'éclairage*. — Quand on chauffe en vase clos la houille, il distille des produits gazeux qui peuvent servir à l'éclairage.

On chauffe donc vers 900° des cornues en terre chargées de charbon et le gaz s'en va ; on sait que le résidu constitue le coke. Le gaz doit être épuré, car il entraîne des produits liquides ; aussi à la sortie des cornues vient-il barboter dans un réservoir (barillet) rempli d'eau. Les goudrons se déposent.

De là le gaz passe dans une série de serpentins formés de grands tubes verticaux où il se refroidit ; il se dépose en même temps des produits divers : benzine, naphthaline, phénol, etc.

Le gaz est ensuite lavé (il laisse en dissolution des produits ammoniacaux) et épuré chimiquement par un passage sur un mélange de chaux et d'oxyde de fer.

Il est de là envoyé dans des réservoirs ou gazomètres.

Le gaz d'éclairage a une composition variable suivant les charbons qui ont été employés à sa fabrication ; nous donnons ci-dessous un exemple de composition :

Hydrogène	45
Formène	35
Hydrocarbures divers	5
Oxyde de carbone	9
Anhydride carbonique	1
Azote	5

La densité du gaz d'éclairage est environ 0,5.

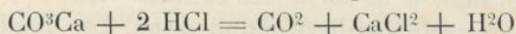
Combustion des carbures. — Ces composés brûlent tous :
 $2C^nH^p + O_n^i + p = 2nCO^2 + pH^2O$. Si l'oxygène est en trop petite quantité, il se forme de l'oxyde de carbone CO, ou même du carbone solide (flamme fumeuse).

§ III. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE.

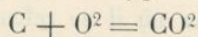
Le carbone forme avec l'oxygène deux combinaisons : l'anhydride carbonique CO²; l'oxyde de carbone CO.

1. *Anhydride carbonique.* — L'air atmosphérique en contient, avons-nous dit, environ $\frac{3}{10.000}$ de son volume; il existe, en outre, parmi les minéraux, de nombreux carbonates.

On peut le retirer des carbonates par action d'un acide.



Il se forme aussi dans la combustion du charbon, quand celle-ci se fait en présence d'oxygène en excès :



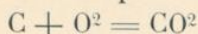
L'anhydride carbonique est un gaz incolore d'une saveur piquante. Sa densité (0° et 760^{mm}) est 1,53. Il est facilement liquéfiable et on trouve dans le commerce des tubes contenant le gaz liquéfié. Il est un peu soluble dans l'eau à la pression ordinaire, mais très soluble quand on augmente la pression : c'est ainsi qu'on fabrique les eaux artificielles gazeuses, en comprimant du gaz que l'eau est forcée de dissoudre.

On n'a pu isoler l'acide CO³H² correspondant, mais on connaît des sels bien définis de cet acide, les carbonates.

L'acide carbonique n'entretient pas les combustions; il est dangereux à respirer parce qu'il empêche l'accès de l'oxygène aux poumons et l'évacuation par le sang veineux de l'acide carbonique rejeté par l'organisme.

2. *Oxyde de carbone (CO).* — On peut obtenir ce gaz par différentes réactions dans les laboratoires; mais industriel-

lement il se produit par une combustion incomplète du charbon : l'air passant sur le charbon au rouge produit d'abord de l'anhydride carbonique :



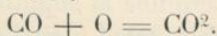
Cet anhydride gazeux passant sur le charbon au rouge se réduit :



Dans toutes les combustions incomplètes où l'air ne sera pas en quantité suffisante, il se produira de l'oxyde de carbone.

Ce gaz n'a ni odeur, ni saveur ; en outre, sa densité 0,967, très voisine de celle de l'air, lui permet de s'y mélanger facilement ; comme il est très toxique, il est donc dangereux. Une proportion de 4 à 5 % dans l'air suffit à tuer un chien alors qu'une proportion de 30 % d'anhydride carbonique lui permet de vivre quelques instants.

Ce gaz est combustible :



Il brûle avec une flamme bleue. C'est cette propriété qui est utilisée industriellement. On prépare à part l'oxyde de carbone par une combustion incomplète du charbon dans des gazogènes, puis le gaz et l'air sont amenés séparément dans les fours (métallurgie) où l'on obtient ainsi plus de régularité et une plus haute température que par combustion directe du charbon.

§ IV. — SILICIUM.

Nous signalons seulement ce corps qui offre beaucoup d'analogies avec le carbone ; il donne avec l'hydrogène un siliciure SiH^4 analogue au formène.

Avec l'oxygène il donne l'anhydride silicique SiO^2 qui, à l'état cristallisé, constitue le quartz. A l'état impur ou amorphe il forme le grès, le sable, le silex.

Il existe des silicates qui sont très répandus dans la nature ; on en fabrique également : le verre est un silicate de plusieurs métaux.

Physique et chimie. — GILLE.

l'analyse chimique, on a constaté que les cristaux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de sodium, sont identiques à ceux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de potassium.

Ces cristaux possèdent une structure cristalline cubique.

La densité des cristaux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de sodium est de 1,02.

La densité des cristaux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de potassium est de 1,02.

Les cristaux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de sodium sont identiques à ceux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de potassium.

La densité des cristaux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de sodium est de 1,02.

La densité des cristaux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de potassium est de 1,02.

Les cristaux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de sodium sont identiques à ceux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de potassium.

La densité des cristaux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de sodium est de 1,02.

La densité des cristaux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de potassium est de 1,02.

Les cristaux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de sodium sont identiques à ceux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de potassium.

La densité des cristaux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de sodium est de 1,02.

La densité des cristaux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de potassium est de 1,02.

Les cristaux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de sodium sont identiques à ceux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de potassium.

La densité des cristaux obtenus par la méthode de la solution aqueuse de chlorure de sodium est de 1,02.